

BHS

II J

74

BHS II 9 74



U e b e r
d a s **V a n a d i u m**,
e i n
n e u e s M e t a l l.

Entdeckt und beschrieben

v o n

N. G. Sefström und J. J. Berzelius.

Aus dem Schwedischen übersetzt.



(Aus dem Neuen Jahrbuch der Chemie u. Physik 1831. Bd. II. Hft. 3
und Bd. III. Hft. 1. besonders abgedruckt.)

H a l l e,
b e i A n t o n u n d G e l b c k e.

1 8 3 1.

Ueber

das Vandalen

ein

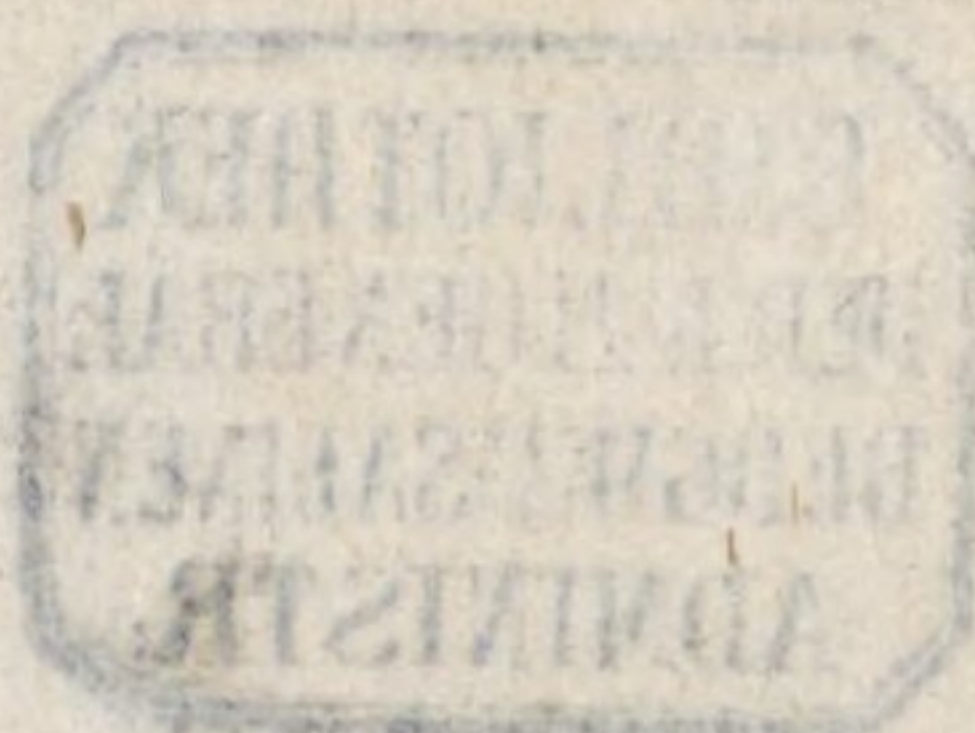
neues Bild

Entdeckt und beschrieben

von

A. C. Seifert und A. J. B. Seifert.

Aus dem Selbstständigen Uebersetz.



Bayerische
Staatsbibliothek
München

1881

1. *Ueber das Vanadium, ein neues Metall,
aufgefunden in Stangeneisen, welches aus Erzen von
Taberg in Småland dargestellt worden,*

von

N. G. Sefström.)*

§. 1.

Ueber dessen Auffindung.

Vor mehreren Jahren hat der Bergmeister *Rinman* eine Methode zur leichten Auffindung, ob ein Eisen kaltbrüchig sey, angegeben, die sich auf den Umstand gründet, daß dergleichen Eisen beim Aetzen mit Salzsäure ein schwarzes Pulver liefert, wie solches in den *Jern-Kontorets Annaler* für 1825. S. 155 beschrieben ist. Bei einer Gelegenheit, wo ich nicht kaltbrüchigen Eisens bedurfte, und zu dem Ende Eisen von Eckersholm, welches aus Taberger Erzen dargestellt wird, nahm, und nach *Rinman's* Methode untersuchte, gab dasselbe, zu meiner Verwunderung, Reaction auf Kaltbrüchigkeit. Und doch war dieses Eisen, bis vor Bergrath *Rinman's* Zeit hinauf, allezeit als eines der weichsten und zähesten bekannt, die im Lande zu finden.

Die Zeit gestattete mir damals nicht, dieses Verhalten näher zu untersuchen, aber im vergangenen

*) Aus den *Kongl. Vetenskaps Academiens Handlingar* für år 1830. S. 255 — 261 übersetzt von Schweigger-Seidel.

April (1830) nahm ich die Versuche wieder vor, um zu sehen, ob das schwarze Pulver Phosphor enthalte, oder ob es von irgend einer andern Substanz herrühre. Ich löste damals eine beträchtliche Quantität Eckersholmer Eisen auf und untersuchte die kleine Menge schwarzen Pulvers, welche dabei erhalten wurde. Bei dieser Auflösung bot sich der merkwürdige Umstand dar, daß gewisse Theile des Eisens, insonderheit diejenigen, welche das schwarze Pulver hinterließen, sich schneller lösten, als die übrigen, und daß in solcher Weise mitten in den Stangen liegende Adern sich so schnell auflösten, daß sie der Länge nach ausgehöhlt wurden.

Bei Untersuchung dieses schwarzen Pulvers fand sich darin *Kieselerde*, *Eisen*, *Thonerde*, *Kalkerde*, *Kupfer*, *Kobalt* und ein Körper, der in gewissen Hinsichten dem *Chrom* glich, in anderen dem *Uran*. In welchem Verhältniß er vorkomme, konnte nicht bestimmt werden, indem die ganze Quantität des schwarzen Pulvers, welche erhalten worden, zwei *Decigramme* nicht überstieg, wovon die *Kieselerde* noch mehr als die Hälfte ausmachte.

Nach einigen wenigen Versuchen wurde leicht entdeckt, daß jener Körper kein *Chrom* war, und die nachfolgende Vergleichung hat eben so gezeigt, daß er kein *Uran* war. Es wurden nämlich die höheren Oxydationsstufen mit einander verglichen; die des neuen Körpers enthielt aber auch einige Antheile eines niederen Oxydes.

Reactionen des Urans

und des neuen Körpers.

Lösung in Salzsäure.

Rein gelb.

Pomeranzengelb.

*Mit kaustischem Ammoniak.*Gelber Niederschlag, inson-
derheit beim Erwärmen.Kein Niederschlag; auch mit Am-
moniak im Ueberschufs blieb
die Lösung farblos.*Mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschufs.*

Gefällt beim Kochen.

Nicht gefällt.

*Mit Hydrothion-Ammoniak im Ueberschufs.*Dunkeler unlöslicher Nieder-
schlag.Kein Niederschlag, oder ein sol-
cher, der auf der Stelle sich
wieder auflöste.*Mit Blutlauge.*

Brauner Niederschlag.

Grüner Niederschlag.

*Vor dem Löthrohre.**Mit Borax und nur geringem Zusatz vom Oxyde.*Das gelbe Glas kann farblos ge-
blasen werden, aber nicht
das grüne.Das grüne Glas konnte farblos
geblasen werden, aber nicht
das gelbe.*Mit Soda auf Platinblech.*Löst sich nicht darin; wird zie-
gelroth im Oxydationsfeuer,
dunkelgrün im Reductions-
feuer.Löste sich mit höchst schwacher
grüner Farbe im Oxydations-
feuer, im gut unterhaltenen
Reductionsfeuer blieben eini-
ge braune Flecke ungelöst.

Diese Reactionen wurden späterhin, im Monat Mai, im Laboratorium des Herrn Professor *Berzelius* bestätigt, wo der neue Körper durch Wasserstoffgas reducirt und zugleich entschieden wurde, daß er eine niedrigere Oxydationsstufe besitze, die mit Säuren blaugrüne Lösungen giebt und auch in Alkalien löslich ist. Weitere Versuche konnten damals anderer Ge-
schäfte wegen nicht angestellt werden; auch war nun der kleine Vorrath, welcher nicht zwei Centigramme betrug, gänzlich erschöpft.

Im Herbste nahm ich in Fahlun die Versuche wieder auf, und setzte sie nachher Ende Decembers

und Anfangs Januars (1831) in Stockholm bei Herrn Professor *Berzelius* fort. Hier wurde das neue Metall zuerst aus Stangeneisen ausgezogen; aber da die Ausbeute aus mehreren Pfunden aufgelösten Eisens höchst geringe war, und die von seinen Eigenschaften erlangten Kenntnisse darauf hinwiesen, es in den Stangeneisenschlacken aufzusuchen, so wurden solche angeschafft, und lieferten das Metall in zur Untersuchung hinreichender Menge.

§. 2.

N a m e.

Da dieser gleichgültig war, so wurde am liebsten ein solcher gewählt, dessen Anfangsbuchstabe noch nicht vorkommt unter denen der übrigen Namen der bis jetzt bekannten einfachen Körper; es wurde deshalb *Vanadin*, lateinisch *Vanadium* benannt, nach *Vanadis*, einem Beinamen der *Freija*, der vornehmsten Göttin in der gothischen Mythologie. *)

§. 3.

Darstellung.

Unter den verschiedenen Methoden, welche zur Darstellung des reinen Vanadins versucht wurden, ist folgende als die zweckmässigste befunden worden.

Stangeneisenschlacken werden zuvörderst so fein als möglich zerrieben, um sie durch ein gewöhnliches Pferdehaar-Sieb schlagen zu können. Feiner kann man sie in ihrem gewöhnlichen Zustande nicht erhalten, indem die darin vorhandenen Eisenkörner das

*) Auch die vielen besonders schönen Farben, welche es seinen Auflösungen mittheilt, gab Veranlassung, dieses Metall nach der Göttin der Schönheit in der skandinavischen Mythologie, *Vanadis*, zu benennen. (Vgl. *Berzelius* in *Geiger's Magazin* März 1831. S. 250.) *Schw. - Sdl.*

Pulvern hindern. Um dieses Hinderniß zu beseitigen, befeuchtet man das durchgeschlagene Pulver in einer Porcellanschale mit Wasser, setzt hierauf so viel rauchende Salpetersäure hinzu, als man zur Oxydation der Eisenkörner für nöthig erachtet, stellt die Masse dann auf eine Kapelle und rührt sie unaufhörlich um, bis die Säure aufgehört hat zu wirken. Dann ist die Masse auch beinahe trocken. Hierauf wird sie in einer eisernen Pfanne geglüht, äußerst fein pulverisirt, geschlämmt, auf ein Filter gebracht und getrocknet.

Auf 3 Theile geschlämmter Schlacken nimmt man sodann 2 Theile Salpeter und 1 Theil zerfallenes kohlensaures Natron, pulverisirt alle diese Ingredienzen und schlägt sie zusammen dreimal durch ein Sieb, damit sie recht innig gemischt werden. Dann wird die ganze Masse in eine gusseiserne Pfanne mit Deckel gebracht, und 4 Stunden lang in einem so starken Glühen erhalten, als die Pfanne, ohne zu schmelzen, erträgt. Anstatt des Glühens in einem eisernen Gefäße würde das Brennen in einem eisernen Calcinirofen vortheilhaft seyn; aber mit so kleinen Quantitäten, wie ich arbeitete, mit 2 Pfd. geschlämmter Schlacken auf einmal, habe ich es nicht ins Werk gesetzt. Wenn das Brennen gut von Statten gegangen ist, so hat sich die Masse zu einem festen Klumpen zusammengezogen, der im Bruche dicht und homogen ist.

Diese Masse wird sodann ganz fein pulverisirt, mit Wasser übergossen, am besten in einem silbernen Gefäße, und mehrmals ausgekocht. Die abfiltrirten Lösungen werden vermischt und so genau als möglich mit Salpetersäure gesättigt, aus welcher man durch Kochen alle salpeterige Säure zuvor verjagt hat, indem diese

sonst auf Kosten der Vanadinsäure sich oxydiren und letztere zum Oxyd reduciren würde, welches daraus niederfällt. Was außerdem niederfällt, besteht zum größten Theil aus Kieselerde, welche durch Filtriren abgeschieden wird. Sollte ja etwas Vanadinsäure mit ausgefällt worden seyn, welches man an der Ziegelfarbe des Niederschlages auf dem Filter erkennt; so übergießt man ihn ein paar Mal mit kaustischem Ammoniak und kocht ihn sodann mit Wasser.

Aus der durchgegangenen Lösung wird sodann, nachdem sie noch einmal neutralisirt worden, die Vanadinsäure mit Bleizucker oder salpetersaurem Bleioxyde niedergeschlagen. Der erhaltene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und gewaschen, sodann ausgepresst, mit concentrirter Salzsäure übergossen und ein paar Stunden lang von Zeit zu Zeit damit recht gut umgerührt; hierauf wird Alkohol hinzugesetzt und das Gemeng einige Stunden lang in eine den Siedpunkt beinah erreichende Temperatur hingestellt. Die blaue, mit Bleioxyd, Kieselerde, Zirkonerde und Phosphorsäure verunreinigte Vanadinchlorür-Lösung wird in einer Retorte verdunstet, in Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt, um das Vanadinoxid zur Säure zu oxydiren, die sodann mit kohlensaurem Kali gesättigt und damit eingedampft wird. Die erhaltene Salzmasse bringt man sodann in einen Platintiegel und glüht sie darin bis sie vollkommen schmilzt und ohne Gasentwicklung in Fluß geräth. Hierauf wird sie in warmem Wasser gelöst, filtrirt und so weit verdampft, daß man eine ziemlich concentrirte Lösung erhält, in welche man ein Stück Salmiak hineinlegt. In dem Maße, als dieses sich löst, bildet sich vanadinsaures Am-

moniak, welches sich niederschlägt, auf einem Filter gesammelt und mit wässeriger Salmiaklösung gewaschen bis das phosphorsaure Ammoniak entfernt worden; hierauf wird der Salmiak mit Weingeist hinweggewaschen. Durch Lösen in kochendem Wasser und Umkrystallisiren wird das Salz gereinigt und giebt dann beim Erhitzen an freier Luft *Vanadinsäure*; wenn es aber in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhitzt wird, liefert es *Vanadinoxyd*.

Die weitere Untersuchung hat Herr Professor *Berzelius* unternommen fortzusetzen und zu vollenden, wobei die Wissenschaft eben so sehr gewinnt, als die Geschäfte, welche meine Dienstpflicht erheischen.

Hier mag nur noch erwähnt werden, daß *Chrom*, *Molybdän* und *Wolfram* diejenigen Körper sind, mit welchen das Vanadin einigermaßen verwechselt werden könnte.

Das *Chrom* hat die größte Aehnlichkeit damit. Beide färben die Glasflüsse vor dem Löthrohre grün mit derselben Farbenschattirung, und beide liefern eine rothe Säure, deren Salze gelb gefärbt sind und, in aufgelöstem Zustande mit einer Säure versetzt, tief roth gefärbte Flüssigkeiten geben. Aber sie sind wesentlich dadurch verschieden, daß die Chromsäure haltige Flüssigkeit ihre Farbe behält beim Abdunsten, die Vanadinsäure haltige aber beim Erwärmen entweder farblos wird, oder die Säure in Form einer dunkelrothen pulverigen Substanz absetzt. Das Chromoxyd ist grün, in Alkalien unlöslich, wird beim Brennen dunkelgrün bis schwarz, oxydirt sich dabei nicht, löst sich im Wasser gar nicht und träge in Säuren. Das Vanadin liefert ebenfalls ein grünes Oxyd, aber dieses

ist löslich im Wasser und in Alkalien und oxydirt sich beim Glühen, wobei es schmilzt, und diese geschmolzene Masse ist löslich im Wasser. Chromsäure verliert beim Glühen einen Theil ihres Sauerstoffs und verwandelt sich in Oxyd; Vanadinsäure schmilzt zu einer dunkel orangenrothen Flüssigkeit, welche erst in einer viel höheren Temperatur theilweis ihren Sauerstoff verliert.

Mit *Molybdän* hat es keine andere Aehnlichkeit, als die blaue Farbe gewisser Verbindungen; aber diese unterscheiden sich leicht dadurch von den blauen Molybdän-Verbindungen, daß jene mit Kali, in kleinen Portionen auf einmal, versetzt, ihre blaue Farbe verlieren, indem rothes Molybdänoxyd-Hydrat aus einer farblosen Flüssigkeit niederfällt, da hingegen aus den blauen Vanadinsalzen durch Alkali ein braunes oder graues Oxyd gefällt wird, während die überstehende Flüssigkeit, bei vorherrschendem Alkali, nach Umständen, braun, blau oder grün gefärbt bleibt.

Mit *Wolfram* ist die Aehnlichkeit noch geringer. Die blauen Verbindungen desselben haben keine Beständigkeit, das Oxyd desselben verbindet sich nicht mit Säuren, die Säure desselben ist blaßgelb und deren Salze mit alkalischer Base sind sämmtlich farblos.

2. Ueber das Vanadin und dessen Eigenschaften,

von

J. Berzelius.*)

Das Metall, welches vor Kurzem vom Professor *Sefström*, bei Untersuchung von Stangeneisen, das von

*) Aus einem schwedischen Schriftchen: *Om Vanadin och dess egenskaper*; af *J. Berzelius* (Tillhör K. V. A.

den Gruben zu *Taberg* in *Småland* bezogen worden, entdeckt wurde, hat man, seit *Sefström's* Abhandlung im vorigen Jahrgange der Verhandlungen der Königl. Akademie ausgegeben worden, neuerdings auch in einem Minerale von *Zimapan* in Mexiko gefunden, welches bisher für chromsaures Blei angesehen wurde. Dieses Mineral wurde um das Jahr 1801 von *Del Rio* untersucht, der ein neues Metall darin gefunden zu haben glaubte, welches er *Erythronium* nannte; nachher aber wurde es von *Collet Descotils* analysirt, und dieser erklärte das Erythronium für nichts Anderes als Chrom.*) *Del Rio* betrachtete sich als durch eine höhere wissenschaftliche Autorität eines Mißgriffs überwiesen, und das Metall blieb unentdeckt, bis es *Sefström* glückte, dasselbe in eben so unerwarteter als merkwürdiger Weise aufzufinden.***) Die Entdeckung, daß jenes Mineral von *Zimapan* *Vanadinsäure* und nicht Chromsäure enthalte, ist das Werk des Professors *Wöhler* in Berlin.***)

Handl. 1831) *Stockholm*, tryck thos *P. A. Norstedt & Söner* 1831 (65 S. 8.), welches er der Güte des berühmten Herrn Verfassers verdankt, übersetzt von *Schweigger-Seidel*.

*) *Gehlen's* Neues allgemeines Journal für Chemie II. 695 u. V. 123.

**) In einer Uebersetzung meiner Abhandlung über die Veränderungen in dem chemischen Mineralsysteme, die in Folge der Eigenschaft isomorpher Körper, sich einander wechselseitig zu ersetzen, nothwendig geworden, in den *Verhandlungen der Königl. Akademie* Jahrg. 1824. S. 112 ff., welche *Del Rio* im J. 1827 in Mexiko unter dem Titel herausgab: *Nuevo Sistema Mineral del Señor Berzelio*, hat *Del Rio* mehrere Noten und Anmerkungen beigefügt, und unter diesen auch eine zum chromsauren Blei von *Zimapan* gehörige, welches er für ein basisches Salz, *suchromato*, erklärt, indem es bloß halb so viel Chromsäure enthalte als das siberische.

***) Auch andere Arten der sogenannten Grün- und Braunblei-

Es bleibt nun noch übrig zu bestimmen, in welcher Form und Menge das Vanadin in den Eisenerzen Tabergs vorkomme.

Sefström hat in seiner Abhandlung*) so ausführlich beschrieben, wie die Vanadinsäure aus den Frischschlacken von dem Taberger Roheisen zu gewinnen, dergleichen welche Vorsichtsmafsregeln beobachtet werden müssen, um die Vanadinsäure frei zu erhalten von Thonerde, Zirkonerde und Phosphorsäure, die ihr sehr hartnäckig anhangen, dafs ich in dieser Beziehung auf seine Abhandlung verweisen kann. Aber noch hartnäckiger als jene Körper hält die Vanadinsäure beträchtliche Mengen von Kieselerde zurück, welche, in Verbindung damit, in Säuren und Alkalien löslich ist, und, da sie bisweilen unter deren Mitwirkung abgeschieden wird, sich in demselben Löslichkeitszustande beim Auswaschen befindet, wie die durch Wasser aus dem Kieselfluoride gefällte Kieselerde. Es giebt keine andere Methode, die Kieselerde vollkommen abzuscheiden, als die Vanadinsäure in concentrirter Schwefelsäure zu lösen, Fluorwasserstoffsäure bis zur Lösung zuzusetzen und diese zuerst mit der Kieselerde, sodann in noch höherer Temperatur die Schwefelsäure selbst wieder zu verdampfen.

I. *Vanadin in reducirter Form.*

Wenn man versucht die Vanadinsäure in einem Kohlentiegel unter einer Esse mit acht Zügen**) (nach

erze, in denen man bisher Chrom annahm, dürften vielleicht Vanadin enthalten. (Jahrb. XXII. 188 ff.) *Schw.-Sdl.*

*) *Kongl. Vetenskaps-Acad. Handl.* 1830. S. 255 ff. (Die vorstehende Abhandlung.)

**) *Poggendorff's Ann.* XV. 612 ff.

Sefström) zu reduciren, so tritt dabei ganz dasselbe wie beim Titan und Tantal ein; man erhält eine schwach zusammengesinterte, aber nicht geschmolzene Masse, deren äußerste Oberfläche eine geringe Menge reducirten Vanadins enthält, während dieselbe im Innern aus einem Oxyde besteht. — Vollständiger geschieht die Reduction, wenn man geschmolzene Vanadinsäure und Kalium in Stücken von gleicher Gröfse, letztere aber in größerer Anzahl in einem Porcellantiegel übereinander schichtet, auf den Tiegel einen Deckel befestigt, und die oberen Schichten auf einer Weingeistlampe erhitzt. Die Reduction geht beinah im Augenblick und mit vieler Heftigkeit vor sich. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, wirft man ihn auf einmal in ein Glas mit Wasser, wobei das überschüssige Kalium oxydirt wird, während das Vanadin in Form eines schwarzen, schweren Pulvers zurückbleibt. Aber dieses Pulver giebt eben so wenig einen richtigen Begriff von dem Ansehen des Vanadins in zusammenhangender Form, als das durch ein Eisenoxydulsalz gefällte Gold von dem Ansehen des geschmolzenen oder geschmiedeten Goldes. Dieses Pulver sieht im Sonnenlichte glänzend aus, nimmt unter starkem Druck einen metallischen Strich an, und sieht dann wie Graphit aus. Es entzündet sich beim anfangenden Glühen und brennt, jedoch ohne große Lebhaftigkeit, mit Hinterlassung eines schwarzen ungeschmolzenen Oxydes. Es ist ein Leiter der Electricität und mit Zink combinirt stark elektronegativ.

Bekanntlich hat *Heinrich Rose* entdeckt, daß das Titan mit Leichtigkeit reducirt wird, wenn man Chlortitan mit trockenem Ammoniak sättigt und das in die-

ser Weise erzeugte Salz erhitzt, wobei ein Theil des Titans in reducirtem Zustande zurückbleibt, während ein anderer Theil des Salzes sublimirt. *Liebig* hat seitdem gefunden, daß das Titan vollständig reducirt wird, wenn man Ammoniakgas mit den Dämpfen des Titanchlorid-Ammoniaks durch eine glühende Glasröhre hindurchleitet. *) Diefes versuchte ich beim Vanadin anzuwenden, und es glückte über alle meine Erwartung. Vanadinchlorid, dessen Bereitung ich weiter unten beschreiben werde, ward in eine an einer Stelle zu einer Kugel ausgeblasene Barometerröhre eingebracht und trockenes Ammoniakgas hineingeleitet; das Gas wurde mit solcher Begier absorbirt, daß die Masse heiß, und das Chlorid, welches flüssig war, zuletzt in ein weißes Salz verwandelt wurde. Unter fortgesetztem Durchströmen des Ammoniakgases wurde nun der von der Kugel abwärts gehende Theil der Röhre mittelst einer *Argand'schen* Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt, und hernach ebenso die Kugel mit einer einfachen Weingeistlampe. Die Reduction begann auf der Stelle und blos Salmiakdampf ging durch die glühende Röhre hindurch, in welcher sich, bevor der Dampf die glühende Stelle erreichte, ein dünner Metallspiegel anlegte, der im reflectirten Lichte polirtem Stahle glich, aber halbdurchsichtig erschien, indem die Schichten äußerst dünn waren. Der Grund der Kugel spiegelte nicht in derselben Weise; als aber die obere Hälfte derselben abgeschnitten wurde, fand man das Vanadium im Innern reducirt mit einer nicht allerwärts silberweißen Farbe und vielem, jedoch etwas ungleichen Glanze. In der Mitte lag ein wenig schwar-

*) Vgl. Neues Jahrb. d. Ch. u. Ph. B. II. S. 219.

zes Pulver, welches deutlich oxydirt war, und von nicht vollkommenem Ausschlusse der atmosphärischen Luft oder von Feuchtigkeit hergerührt haben mußte. Das Vanadin ist in diesem Zustande dem Molybdän ähnlich, mit welchem Metall es auch größere Verwandtschaft besitzt, als mit irgend einem andern. Es ist vollkommen unhämmerbar und zerfällt in Pulver, wenn man versucht es vom Glase loszumachen. Es oxydirt sich weder an der Luft noch im Wasser, aber verliert beim Liegen allmählig an Glanz und erhält einen röthlichen Schimmer. In kochender Schwefelsäure, in Chlor- oder Fluorwasserstoffsäure löst es sich nicht, aber wohl in Salpetersäure und im Königsscheidewasser, und diese Lösung ist schön dunkelblau. Vom kaustischen Kali wird es auch beim Kochen nicht gelöst, und das kohlensaure Kali beim Glühen davon nicht zersetzt, wie vom Kiesel und Zirkonium. Es ist mir nicht geglückt, dasselbe durch Zink auf nassem Wege zu reduciren, weder aus sauren noch alkalischen Lösungsmitteln.

Ich habe das Metall weder in passender Form noch in hinreichender Menge gehabt, um das eigenthümliche Gewicht desselben zu bestimmen.

II. Verbindungen des Vanadins mit Sauerstoff.

Das Vanadin hat drei verschiedene Oxydationsstufen, ein Suboxyd, ein Oxyd und eine Säure. Zwischen den beiden letztgenannten finden sich scheinbare Oxydationsstufen, die aber gleichwohl nichts Anderes sind als Verbindungen dieser beiden Oxyde in verschiedenen Verhältnissen gegen einander.

1. *Suboxyd.* — Dieses erhält man durch Reduction der Vanadinsäure mittelst Wasserstoffgases in der

Glühhitze. Die Reduction geht auch in niedrigerer Temperatur als Glühhitze, dann aber viel langsamer, vor sich. Am schönsten erhält man das Suboxyd, wenn man zur Reduction geschmolzene Vanadinsäure in Stücken nimmt. Das gebildete Suboxyd behält dabei die krystallinische Textur der Säure, wird aber schwarz und schimmert mit halb metallischem Glanze. Ich habe versucht die Reduction der Vanadinsäure durch Wasserstoffgas in Porcellanröhren zu bewerkstelligen, die ich bis ans Ende auf das stärkste erhitzte, so stark es nur irgend in einem guten Windofen geschehen konnte; aber der Rückstand war nichts Anderes als Suboxyd, und hatte nicht mehr verloren, als bei Reduction in einer Glaskugel über der Weingeistlampe. — Wenn man in einen Kohlentiegel eine große Höhlung bohrt, Vanadinsäure in großen Stücken hineinlegt, und dann bis zum Glühen damit erhitzt, so fließt die Säure beim Schmelzen nieder in die glühende Kohle, die man nachher bedeckt findet mit einer dunkelgrauen halbmetallischen, ein wenig krystallinischen Masse, welche indess nicht eine Spur von dem Zusammenpacken der Schlacken angenommen hat und sich leicht zu einem feinen schwarzen Pulver zerreiben läßt. Dieses ist ebenfalls nichts Anderes als Suboxyd. Dieser Körper besitzt eine für ein Oxyd ungewöhnliche Eigenschaft; er ist nämlich ein guter Leiter der Elektricität und gegen Zink ein stärkerer negativer Elektromotor, als Kupfer, Silber oder Gold. Dazu ist indess erforderlich, daß es in zusammenhängenden Massen angewandt werde. Erhitzt entzündet es sich und brennt wie Zunder, mit Hinterlassung eines schwarzen Oxydes. Es ist unschmelzbar selbst bei einstündigem Aussetzen

einer achzügigen Esse. Läßt man es einige Zeit an der Luft stehen, so fängt es an sich zu oxydiren, jedoch ohne daß man etwas davon gewahr wird; wenn man es aber in Wasser legt, so sieht man dieses davon grün gefärbt werden, und zwar um so schneller, je niedriger die Temperatur war, in welcher es reducirt worden. Eben erst reducirtes Suboxyd färbt das Wasser zwar nicht auf der Stelle, wenn es hineingeworfen wird, läßt man es aber einige Stunden lang damit an der Luft stehen, so sieht man das Wasser nach und nach ringsumher grün werden, während jenes sich mit dem Sauerstoffe der vom Wasser aufgelösten Luft verbindet. Es ist weder in Säuren, noch in Alkalien löslich, läßt man es aber ein wenig darin liegen, so bildet sich eine Verbindung des Vanadiumoxydes mit Säuren oder Alkalien aus demselben Grunde, welcher macht, daß das Wasser davon gefärbt wird. Von den Säuren wird es nicht einmal beim Kochen gelöst, außer von Salpetersäure, welche es, unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas mit blauer Farbe löst.

2. *Vanadinoxyd*. — Dieses Oxyd läßt sich nicht in ähnlicher Weise rein erhalten, wie das Molybdänoxyd, durch Erhitzen von vanadinsaurem Ammoniak, indem dieses ein Gemenge von allen 3 Oxyden liefert. Auf trockenem Weg erhält man es am Besten, wenn man 10 Theile Suboxyd mit 12 Th. Vanadinsäure recht gut zusammenmischt und bis zum starken Glühen erhitzt, in einem Gefäße, welches der Mischung keine Gelegenheit verstatte, sich höher zu oxydiren. Das erhaltene Oxyd ist schwarz, erdig, und bildet einen zusammenhängenden Klumpen, indem die Vanadinsäure schmilzt, bevor sie zersetzt wird; das Oxyd aber

läßt sich nicht schmelzen in den Temperaturen, welchen das Glas widersteht. Auf nassem Wege stellt man das Oxydhydrat dar durch Auflösen eines Vanadinoxysalzes, am besten des schwefelsauren, und Fällung desselben mit kohlensaurem Natron, welches in einem ganz geringen Ueberschusse zugesetzt wird. Um Einmischung von Vanadinsäure zu verhüten, ist es nöthig, vor dem Fällern ein wenig Schwefelwasserstoffgas in die Lösung des Oxydsalzes einzuleiten, und dieses sodann durch gelindes Erwärmen wieder daraus zu verjagen. Eben so kann man auch ganz wenig Zucker in der Flüssigkeit auflösen und diese Lösung erhitzen, welche dann jedoch überschüssige Säure enthalten muß. Das Hydrat fällt in Form einer grauweißen, leichten, langsam zu Boden sinkenden Masse nieder und die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Wenn sie noch blau ist, so ist das Salz nicht vollständig ausgefällt; ist sie hingegen braun, so hält sie kohlensaures Natron im Ueberschusse, welches ein wenig Hydrat auflöst; und wenn sie grün ist, so war das Salz nicht frei von Vanadinsäure. Den Niederschlag wäscht man auf dem Filter aus, wobei er aber nicht mit Luft in Berührung kommen darf, indem er dann augenblicklich braun und hernach grün wird. Aber mittelst des Auswaschapparates, den ich vor einiger Zeit beschrieben habe,*) und wenn der Trichter immer voll Wasser erhalten wird, läßt es sich auswaschen, ohne höher dabei oxydirt zu werden. Man hält sodann das obere Oxyd im Trichter fortwährend naß, preßt den Niederschlag zuerst zwischen Fließpapier mit gehöriger Vorsicht und trocknet es auf demselben im luftleeren Raume.

*) Vgl. Poggendorff's Ann **B.** XVIII. S. 408 ff.

Wenn man aller Oxydation gut ausweicht, so behält es seine weißgraue Farbe auch nach dem Trocknen; außerdem hat diese angefangen ein wenig ins Braune zu ziehen. Eben so unwillkürlich geschieht dies bei dem trockenen Oxyde, wenn man es einige Stunden in einem lufthaltigen Gefäß aufbewahrt. Im Hydratzustand enthält es fast jederzeit etwas Kohlensäure, aber nur eine Spur, welche unwesentlich zu seyn scheint, und bei Auflösung derselben bemerkt man keine Gasentwicklung, außer nur dann und wann eine aufsteigende Blase von Kohlensäure; bisweilen zeigen sich auch diese nirgends. Erhitzt man das Hydrat in einem luftleeren Raume, so giebt es Wasser aus und wird schwarz, wie das auf trockenem Wege dargestellte Oxyd. Wird es dann auf befeuchtetes, schwach geröthetes Lackmuspapier gelegt, so wird dasselbe weder gebläuet, zum Beweise, daß kein Alkali beim Fällen mit niedergeschlagen worden ist, noch stärker geröthet; letzteres zeigt sich jedoch binnen einigen Stunden, rührt aber dann von einer höheren Oxydation her, wobei sich Vanadinsäure bildet.

Das Vanadinoxyd vereinigt sich sowohl mit Basen, als mit Säuren. Mit ersteren liefert es Vanadinoxysalze, deren Auflösung im Wasser blau ist. Vanadinoxidhydrat löst sich leichter in Säuren, als das gegläuhete Oxyd, welches zwar langsamer, aber doch vollständig von denselben aufgenommen wird. Mit Basen giebt das Vanadinoxyd Salze, welche vanadinigsaure genannt werden können. Von den kohlen-sauren Alkalien wird es mit brauner Farbe aufgelöst; diese Auflösung ist ein Gemisch von doppeltkohlen-sauren und vanadinigsauren Alkalien. Auch von den

doppeltkohlensauren Alkalien wird es gelöst; diese Auflösung ist aber blafsblau gefärbt und scheint ein Doppelsalz von neutralem kohlensauren Alkali mit kohlensaurem Vanadinoxyd zu seyn.

3. *Vanadinsäure*. — Man erhält dieselbe durch gelindes Erhitzen des vanadinsauren Ammoniaks, dessen Darstellung *Sefström's* Abhandlung enthält, in einem offenen Tiegel, unter von Zeit zu Zeit wiederholtem Umrühren, bis die ganze Masse dunkelroth erscheint. Die Temperatur ist dabei nicht bis zum Glühen zu treiben. Nach dem Abkühlen bildet die Vanadinsäure, dem ungleich fein zertheilten Zustande des Ammoniaksalzes gemäß, ein ziegelrothes oder rostgelbes Pulver, und durch Reiben wird die Rostfarbe jederzeit um so heller, je feiner es zerrieben wird. Die Vanadinsäure schmilzt gerade beim Beginnen des Glühens, und kann stark geglüht werden, ohne durch die Temperatur allein zersetzt zu werden, wenn man sie nur vor dem Hinzukommen reducirender Körper bewahrt. Beim Erkalten gesteht sie zu einer krystallisirten Masse, welche, im eigentlichen Sinne des Wortes, nichts Anderes ist, als eine Zusammenhäufung in einander verwebter Krystalle, in welcher man hie und da Gruben findet, aus denen sehr regelmässige kleine Krystalle hervorschiefsen. Nicht gewohnt mit krystallographischen Untersuchungen umzugehen, muß ich die Bestimmung ihrer Form Anderen überlassen. Während des Krystallisirens wird so viel Wärme frei, daß die Masse, welche, bevor die Krystalle im Innern auszuschiefsen beginnen, so weit abgekühlt ist, daß sie zu glühen aufgehört hat, aufs Neue ins Glühen kommt; und zwar beginnt dieses im

Umkreis, in Form eines glühenden Ringes, welcher langsam nach dem Mittelpunkte zu fortschreitet, wo das Glühen sich am längsten erhält. Die Masse zieht sich dabei sehr stark zusammen und löst sich nach dem Erkalten leicht vom Tiegel ab. Sie besitzt dann vielen Glanz, eine rothe, ins Orange ziehende Farbe und ist an dünnen Kanten durchscheinend gelb. Schmilzt man die Säure, bevor noch die Masse vollkommen oxydirt ist, so daß sie noch Vanadinoxyd enthält: so krystallisirt dieses nicht etwa zuerst heraus, sondern im Erstarrungsmomente erheben sich Blumenkohl ähnliche Auswüchse in der Masse, und sie wird nach dem Erkalten schwarz. Nun löst sie sich nicht freiwillig los vom Tiegel, und dasselbe Verhalten tritt auch dann ein, wenn die Säure andere Metalloxyde enthält. Von einem sehr geringen Gehalte von Vanadinoxyd wird die Krystallisation nicht gehindert, aber die Farbe der erstarrten Masse ist dann dunkeler und zieht ins Violette.

Die Vanadinsäure leitet die Elektricität nicht; sie ist nicht flüchtig; sie ist geschmacklos, röthet aber das Lackmuspapier, wenn sie angefeuchtet darauf gelegt wird. Wenn man sie in Pulverform mit Wasser mischt, so schlämmt sie sich damit zu einer gelben Milch auf, die, gleich Lehmwasser, sehr lange Zeit zum Absetzen braucht. Die solchergestalt fein zertheilte Säure hat nach dem Trocknen eine schöne gelbe Farbe, ganz wie das Eisenoxydhydrat, welches sich auf metallischem Eisen bildet. Die geklärte Flüssigkeit hat eine reine gelbe Farbe, ist geschmacklos, röthet Lackmuspapier, und hinterläßt nach dem Verdampfen kein volles $\frac{1}{1000}$ ihres Gewichtes Vanadinsäure. Der größte Theil der Säure setzt sich in Form brauner Ringe auf dem Gefäße

ab, in dem Maße, wie die Oberfläche der Flüssigkeit niedersinkt, aber zuletzt bleibenteinige kleine gelbe Krystalle zurück. Diese sind gleichwohl nicht reine Vanadinsäure, sondern enthalten eine Verbindung von Säure mit Vanadinoxid, welche sich durch die reduzierende Einwirkung des in der Luft schwebenden Staubes bildet, dessen Zutritt beim Verdampfen in freier Luft nicht verhindert werden kann. Diese Krystalle geben Wasser aus beim Glühen und werden grün. Sie sind viel leichtlöslicher im Wasser als die Vanadinsäure.

Uebrigens ist weder die beim Verdampfen abgesetzte nicht krystallisirte Säure, noch das gelbe feine Pulver, welches nach dem Aufschlännen aus dem Wasser niederfällt, wasserhaltige Vanadinsäure, und sie verlieren nach vorherigem gelinden Trocknen nichts bei Glühen. Im Allgemeinen aber ist das auffallend, daß der Vanadinsäure auf nassem Weg alle Geneigtheit zu krystallisiren mangelt, während diese auf trockenem Wege so ausgezeichnet hervortritt.

Die Vanadinsäure ist unlöslich im reinen Alkohol, löst sich aber in sehr geringer Menge im wasserhaltigen.

Sie reducirt sich leicht zum Oxyd auf nassem Wege, insbesondere wenn sie mit einer anderen Säure verbunden ist. Selbst salpeterige Säure oxydirt sich auf deren Kosten, so daß, wenn man rothe rauchende Salpetersäure zu einer Auflösung von Vanadinsäure mischt, diese Flüssigkeit schnell blau wird. Uebrigens wird sie von sehr vielen Metallen, von schwefeliger, phosphoriger, Oxal-, Citron- und Weinsäure, von ver-

schiedenen Metalloxydulsalzen, von Zucker, Alkohol u. a. m. zum Oxyde zurückgeführt.

Die Vanadinsäure ist, gleich der Molybdän- und Wolframsäure, ein Basis gegen stärkere Säuren, und liefert mit denselben eine eigene Klasse von Salzen, die in der lateinischen Nomenklatur *Salia hypervanadica* genannt werden könnten. Sie löst sich deshalb mehr oder minder leicht in Säuren. Die Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure löst Gold und Platin auf. Mit den Basen giebt sie ebenfalls Salze in mehreren Sättigungsgraden, und der grössere Theil derselben ist mehr oder minder im Wasser löslich. Aus diesem Grunde kann sie auf nassem Wege nie rein erhalten werden, indem man, bei Versuchen dieselbe abzuscheiden, entweder ein basisches Salz derselben mit einer stärkeren Säure erhält, oder ein vanadinsaures Salz mit starkem Ueberschuß einer vorhandenen Base.

Die Vanadinsäure verhält sich vor dem Löthrohr in folgender Weise: Für sich auf Kohle schmilzt sie und reducirt sich in der Berührungsfläche mit der Kohle, in welche dieser Theil eindringt und sich festsetzt, während der größte Theil aussen bleibt, welcher nun Glanz und Farbe des Bleies besitzt und Vanadiumsuboxyd ist. Im Borax und phosphorsauren Ammoniak-Natron löst sie sich in der Oxydationsflamme mit gelber Farbe auf, die bei Reduction schön grün wird, wie vom Chrom; aber wenn die Perle stark gefärbt ist, so ist sie bräunlich, so lange sie noch heiß ist, und die schöne grüne Färbung kommt nicht eher zum Vorschein, als nach dem Erkalten. Das sicherste Unterscheidungszeichen vom Chrom ist, daß die Farbe im Oxydationsfeuer halb oder ganz hinweg geblasen wer-

den kann, je nach der verschiedenen Gröfse des Zusatzes. Mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen geht sie ebenfalls in die Kohle. Auch wenn ein Ueberschuß von Vanadinsäure dazu gesetzt wird, läßt sie sich nicht in solcher Weise reduciren, daß ein Erkennungszeichen daraus geschöpft werden könnte; es müßte denn das fein zertheilte Metall oder Suboxyd mit der Kohle abgeschlämmt werden.

4. *Verbindungen von Vanadinsäure und Vanadinoxyd.* — Gleich Molybdän und Wolfram liefert auch das Vanadin Verbindungen seines Oxydes mit der Säure, welche in Wasser löslich, und theils purpurfarbig, theils grün, theils orange gefärbt sind. Sie werden theils durch höhere Oxydation des Oxyds an der Luft, theils durch unmittelbare Vereinigung der Säure mit dem Oxyde, sowohl auf trockenem, als auf nassem Wege, gebildet.

a. *Purpurfarbiges Vanadinoxyd.* — Dieses bildet sich, wenn man Vanadinoxydhydrat in einem verschlossenen Gefäße sich oxydiren läßt, und wenn diese Oxydation etwas beschränkt wird. Wenn man nachher Wasser aufgießt, so erhält man eine schmutzig braungrüne Flüssigkeit, ein Gemisch dieses Oxydes mit dem Folgenden; und wenn man diese Flüssigkeit dann auf das Filtrum bringt, sammt dem Oxyde, und wenn die Flüssigkeit abgelaufen, immer neues Wasser in geringen Quantitäten aufgießt: so erhält man zuletzt das purpurfarbige Oxyd allein gelöst. Die durchgehende Flüssigkeit hat dann eine schöne, aber dunkle Purpurfarbe. In einem verschlossenen und ganz gefüllten Gefäße hält sie sich; aber die geringste Luftmenge, welche damit in Berührung gelassen wird, oxydirt sie hö-

her und wandelt deren Farbe in Grün und bei weiter fortgesetzter Wirkung endlich in Gelb um. Befeuchtet man das Oxyd nachher von Neuem, so färbt es sich endlich nicht mehr; aber man erhält wiederholt Färbung, wenn man die auf dem Filtrum befindliche Masse einige Stunden lang der Luft aussetzt und dann von Neuem mit Wasser übergießt. Dieses purpurfarbige Oxyd scheint ein basisches vanadinsaures Vanadinoxyd zu seyn.

b. *Neutrales vanadinsaures Vanadinoxyd* oder *grünes Vanadinoxyd*. — Dieses wird sehr bequem auf nassem Weg in zwei verschiedenen Weisen gebildet. Entweder läßt man Vanadinoxydhydrat an freier Luft trocknen und digerirt es hierauf in einem verschlossenen, nicht zu geräumigen Gefäße mit so viel Wasser, daß das Gefäß gerade davon angefüllt wird. Hierbei erhält man eine grüne Auflösung von solcher Concentration, daß sie undurchsichtig erscheint. Diese wird abfiltrirt und im luftleeren Raume verdampft, wobei sie einen schwarzen, rissigen, nicht im mindesten krystallinischen Rückstand hinterläßt, welcher sich vollkommen wieder im Wasser löst. Das andere Verfahren besteht darin, daß man die Lösung eines vollkommen neutralen Vanadinoxysalzes mit der Lösung eines neutralen vanadinsauren Salzes vermischt. Man erhält dadurch einen grünen Niederschlag und die Flüssigkeit färbt sich dunkelgrün. Die Fällung entsteht deshalb, weil die Verbindung in einem salzsaltigen Wasser sehr schwer löslich ist, und der größte Theil des Aufgelösten läßt sich noch dadurch ausfällen, daß man Salmiak in der Flüssigkeit auflöst. Eine bis zur Durchsichtigkeit verdünnte Auflösung dieser Verbindung in Wasser

besitzt eine sehr schöne grasgrüne Farbe. Im wasserfreien Alkohol ist diese Verbindung unlöslich, aber Alkohol von 0,86 färbt sich grün damit. Ein geringer Zusatz von Alkali macht die Farbe dieser grünen Verbindung etwas dunkeler, ohne sie zu zerstören; durch einen größern Zusatz von Alkali entsteht ein brauner Niederschlag und die Flüssigkeit wird gelbbraun, bei Anwendung eines feuerfesten Alkalis, und farblos vom kaustischen Ammoniak. Diese Zersetzung geschieht aber nicht augenblicklich; kohlensaure Alkalien im Ueberschuß angewandt zersetzen die grüne Verbindung erst unter Mitwirkung von Wärme, wobei die Flüssigkeit braun wird. — Diese Verbindung ist schmelzbar; man erhält sie auch durch Zusammenschmelzen einer Mischung von 1 Th. Suboxyd mit 6 Th. Vanadinsäure. Die geschmolzene Masse ist grün und löst sich in Pulverform allmählig im Wasser zu einer undurchsichtigen grünen Flüssigkeit auf.

c. *Zweifach vanadinsaures Vanadinoxyd* entsteht, wenn ein neutrales Vanadinoxydsalz mit einem doppeltvanadinsaurem Alkali gefällt wird. Diese Verbindung verhält sich fast ebenso wie die vorhergehende; in starrer Form besitzt sie dieselbe Farbe, aber in aufgelöstem Zustande zieht sich die Farbe mehr ins Gelbgrüne; sie ist träger löslich im Wasser und wird vollständiger vom Salmiak gefällt.

d. *Orangefarbiges vanadinsaures Vanadinoxyd* entsteht, wenn die Auflösungen der vorigen mit Luft in Berührung stehen, wobei Sauerstoff absorbirt wird, und die Färbung nach und nach von grün in gelb und zuletzt in orangegelb übergeht. Ist die Lösung sehr verdünnt, so bildet sich Vanadinsäure; wenn sie mehr

als *ein* p. C. ihres Gewichtes aufgelöst enthält, so entsteht diese Verbindung, welche beim Verdunsten in gelinder Wärme eine geringe Menge krystallisirter Masse in schwach gelblich gefärbten Krystallen hinterläßt, die sich wieder mit Orangefarbe im Wasser lösen und beim Erhitzen unter Wasserentwicklung grün werden. *Ein* Theil dieser Verbindung kann in $22\frac{1}{2}$ Th. Wasser aufgelöst erhalten werden. Sie ist sonach viel leichter löslich als die Vanadinsäure für sich.

III. Atomgewicht des Vanadins und Zusammensetzung seiner Oxyde.

Der einzige Versuch zur Bestimmung des Atomgewichtes des Vanadins, der zu einem hohen Grade von Schärfe gebracht werden kann, ist Reduction der Vanadinsäure zum Suboxyd vermittelt Glühens im Wasserstoffgase. Der einzige Umstand, welcher dabei zu einer großen Abweichung der Resultate führen kann, ist, wenn die Säure, welche zu diesem Versuche so angewandt werden muß, wie man sie unmittelbar nach dem Schmelzen erhält, nicht völlig oxydirt wäre, was man indess leicht an deren Farbe bemerkt; aber diesem ist doch leicht zuvorzukommen durch hinreichend anhaltendes Erhitzen der Säure, bevor man sie schmilzt. Ich habe folgende *vier* Versuche angestellt.

a. 0,9805 Grm. Vanadinsäure hinterließen mit Wasserstoffgas reducirt 0,811 Grm. Suboxyd.

b. 0,5375 Grm. auf Kohle reducirten Vanadinsuboxydes, von Wasserblei ähnlichem metallischen Glanz, in Salpetersäure gelöst, dann zur Trockne verdunstet, hinterließen 0,6499 geschmolzene Vanadinsäure.

c. 2,2585 Grm. Vanadinsäure hinterließen 1,869 Grm. Suboxyd nach Reduction mit Wasserstoffgase.

d. 1,4605 Grm. Vanadinsäure hinterliessen bei derselben Behandlung 1,2075 Grm. Suboxyd. Der Versuch wurde in einer Porcellanröhre in sehr heftiger Hitze eines Windofens angestellt.

Werden diese Resultate, um sie miteinander vergleichen zu können, in der Weise berechnet, daß man das Verhältniß des fortgegangenen Sauerstoffes zu derselben gegebenen Menge Suboxydes bestimmt, so findet man, daß 100 Th. Suboxyd vereinigt waren

in a.	mit	20,901	Th.	Sauerstoff
— b.	—	20,916	—	—
— c.	—	20,840	—	—
— d.	—	20,952	—	—

Davon ist die Mittelzahl 20,927. Der Sauerstoffgehalt des Suboxydes wurde in der Weise bestimmt, daß der Rückstand im Versuche c = 1,869 Grm. Suboxyd, einem Chlorgasstrom ausgesetzt wurde, der über geschmolzenen salzsauren Kalk hinweggeleitet worden, und wenn man glaubte, daß keine atmospärische Luft mehr darin enthalten seyn könne, wurde das Suboxyd über einer Weingeistlampe erhitzt; hierbei entstand Vanadinchlorid, welches abdestillirt und aufgefangen wurde und in der Kugel bildete sich Vanadinsäure. Wenn die Säure klar schmolz im Chlorgase, so wurde das Einleiten desselben unterbrochen und man ließ die Masse erkalten. Im obern Theile der Kugel fand man eine kleine Portion einer krystallisirten Substanz, welche wie ein Sublimat aussah, aber eigentlich nichts Anderes war, als nicht etwa verflüchtigte, sondern aus dem Vanadinchlorid abgesetzte Vanadinsäure, die sich in Folge eines kleinen Hinterhaltes von atmosphärischer Luft im Chlorgase, welche schwerlich vollkommen fortgeschafft werden kann, gebildet hatte. Die

rückständige geschmolzene Masse wog 0,755 Grm., und die wie sublimirt aussehende, welche, nach dem Zersprengen der Kugel mittelst einer Sprengkohle, besonders gewogen werden konnte, betrug 0,0355 Grm. Im Versuche c waren 2,2585 Grm. Vanadinsäure reducirt worden; hier war nun 0,755 Gr. Vanadinsäure zurückgeblieben, welche $\frac{1}{3}$ der ursprünglich angewandten Quantität ist, da $\frac{2,2585}{3} = 0,753$. Hieraus folgt sonach, daß bei Reduction der Vanadinsäure zum Suboxyde durch Wasserstoffgas $\frac{2}{3}$ des Sauerstoffgehaltes der Säure in Form von Wasser fortgehen und $\frac{1}{3}$ in Verbindung mit dem Metalle zurückbleibt und Suboxyd bildet.

Um diesen Umstand noch mehr aufser Zweifel zu setzen, wurde eine Portion des erhaltenen Chlorides abgewogen, aus welchem der Ueberschuß von Chlor durch einen Strom atmosphärischer Luft ausgetrieben worden, den man zuvor über geschmolzenes Chlorcalcium hinweggeleitet hatte. Es wurde nun in Wasser gelöst, mit freier Salpetersäure versetzt und mit salpetersaurem Silberoxyde gefällt. 1,6385 Grm. Chlorid gaben 4,0415 Chlorsilber, welches vanadinfrei war; die abfiltrirte Flüssigkeit wurde concentrirt, das Silber mit ein wenig Salzsäure ausgefällt, durch Filtriren entfernt, und die Lösung so weit abgeraucht, bis alle Salpetersäure verjagt worden, wonach denn 0,874 Grm. geschmolzener Vanadinsäure zurückblieben. Die Quantität des Chlorsilbers entspricht gegen 0,9445 Chlor, und dieses gegen 0,2881 Sauerstoff in 0,374 Vanadinsäure, welches mit einer ganz geringen Abweichung $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff ist, als die Säure bei der Reduction mit Wasserstoffgas verloren haben mußte. Daß eine solche Abweichung hier entstehen kann, in

Folge einer etwas zusammengesetztern analytischen Operation, ist natürlich.*)

Die Berechnung dieser Resultate ist leicht. Da 100 Theile Suboxyd sich mit 20,927 Sauerstoff zu Vanadinsäure vereinigen, und die Hälfte dieser Sauerstoffmenge selbst schon enthalten, oder $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffgehaltes in der Vanadinsäure: so muß diese bestehen aus

Vanadin	74,0449	=	100,0000
Sauerstoff	25,9551	=	35,0533

und das Suboxyd besteht aus

Vanadin	89,538	=	100,0000
Sauerstoff	10,472	=	11,6844

Aus dem Verhältnisse des Sauerstoffgehalts im Suboxyde zu dem der Säure, $= 1 : 3$, geht hervor, daß die Säure 3 Atome Sauerstoff enthalten müsse, was wir durch deren Sättigungscapacität späterhin bestätigt finden werden. Die Anzahl der Atome des Radicals müßte entweder 1 oder 2 seyn. Mit einiger Sicherheit läßt sich dieß nicht ausmachen, so lange die Krystallformen ihrer Verbindungen noch nicht mit denen anderer Körper von bekanntem Atomverhältnisse verglichen worden; aber da wir weiter unten sehen werden, daß die Schwefelsäure mit Vanadinsäure und Kali keine dem Alaun ähnliche Salzverbindung liefert: so dürfte man wohl als das Wahrscheinlichste annehmen können, daß die Säure *ein* Atom Radical auf *drei* Atomen Sauerstoff enthalte. In diesem Falle wiegt 1 At. Vanadin $= V = 855,84$; 1 Atom Vanadinsuboxyd $= \dot{V} = 955,84$ und 1 At. Vanadinsäure $= \ddot{V} = 1155,84$.

*) Legt man das Chlor dem nach der Berechnung in der Säure befindlichen Vanadin zu, so fehlt eine geringe Quantität. Die Ursache davon ist vermuthlich ein geringer Wassergehalt im Chloride.

In Hinsicht auf die Zusammensetzung des Vanadinoxys ist es klar, daß dieses entweder aus 2 At. Sauerstoff und 1 At. Vanadin bestehen kann, wie beim Molybdän, oder aus 3 At. Sauerstoff und 2 At. Vanadin, wie beim Chrom. Um dieß durch Versuche zu ermitteln, analysirte ich schwefelsaures Vanadinoxyd, so wie es vom wasserfreien Alkohol aus einer concentrirten Lösung niederfällt. 0,775 Grm. dieses in einem luftleeren Raum über Chlorcalcium getrockneten Salzes wurden in kochendem, mit ein wenig Salzsäure versetztem, Wasser gelöst und mit Chlorbarium gefällt. Der Niederschlag war weiß, aber beim Auswaschen zeigte sich, daß er im nassen Zustande beim Durchsehen einen schwachen, aber dennoch deutlich bemerkbaren Stich ins Blaue hatte, und geglühet hatte er einen eben so deutlichen Stich ins Gelbe; und wog dann 0,923. Er wurde deshalb mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen, welches davon gelb gefärbt wurde, und hinterließ sodann, nach Ausziehen und Waschen mit Wasser, 0,913 Grm. schwefelsauren Baryt, welcher weiß blieb, obwohl vor dem Löthrohre noch eine äußerst geringe Spur von Vanadin darin entdeckt werden konnte. Die mit dem Barytsalze niedergeschlagene Flüssigkeit wurde mit ein wenig Schwefelsäure ausgefällt, filtrirt, abgedunstet und die rückständige Masse bis zur Verflüchtigung der Schwefelsäure geglühet, wonach 0,341 geschmolzener Vanadinsäure zurückblieb; und wird diese zu derjenigen hinzugerechnet, die vom sauren schwefelsauren Kali aus dem Barytniederschlag ausgezogen worden: so giebt das 0,351 Grm. Vanadinsäure, welche 0,0912 Sauerstoff enthalten. Aber in dem schwefelsauren Baryte wur-

den 0,314 Schwefelsäure gefunden, die in der Basis, von welcher sie gesättigt wurden, 0,06267 Sauerstoff voraussetzen, welche wieder, mit einer nicht bemerkenswerthen Abweichung, zu dem in der Vanadinsäure enthaltenen Sauerstoffe sich verhalten $\equiv 2 : 3$. Zugleich finden wir, daß das Salz enthält: 0,3140 Schwefelsäure; 0,3206 Vanadinoxyd und 0,1404 Krystallwasser, dessen Sauerstoffgehalt $\equiv 0,1245$ sonach 2mal so viel beträgt als der des Vanadinoxyds. Es ist daher klar, daß das Oxyd $\equiv \ddot{V}$ und das analysirte Salz $\equiv \ddot{V} \ddot{S}^2 + 4 H$ ist.

Um dieses Verhältniß noch anderweitig zu bestätigen wurde das Oxyd aus dem schwefelsauren Salze mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen, getrocknet, durch Glühen im luftleeren Raume vom Wasser befreit und endlich mit Wasserstoffgas reducirt. 0,762 Grm. in solcher Weise erhaltenen Oxydes verloren 0,071 Grm. bei der Reduction und hinterließen 0,691 Suboxyd. Aber $691 : 71 \equiv 100 : 10,28$ d. i. das Vanadinoxyd hatte dabei eben so viel Sauerstoff ausgegeben, als das Suboxyd enthält.

Nach diesem Versuche besteht das Vanadinoxyd sonach aus

Vanadin	81,056	$\equiv$	100,00
Sauerstoff	18,944	$\equiv$	23,37

IV. Verbindungen des Vanadins mit Schwefel und Phosphor.

Die Verwandtschaft des Vanadins zum Schwefel ist, wenigstens bei minder hohen Temperaturen, nicht kräftig. Es kann in einer Atmosphäre von Schwefelgas geglüht werden, ohne scheinbar davon verändert zu werden. Indefs kann es in verschiedenen anderen Weisen mit dem Schwefel verbunden werden. Es hat

zwei Schwefelungsstufen, welche beide Schwefelsäuren (*svaflor*, elektronegative Sulphuride) sind, und vanadinschwefelige und Vanadinschwefel-Säure genannt werden können.*)

1. *Vanadinschwefelige Säure* (*Vanadinsvaflighet*, Schwefel - Vanadin). — Dieses kann sowohl auf trockenem, als auf nassem Wege dargestellt werden. Wenn man Suboxyd in Schwefelwasserstoffgas bis zum völligen Glühen erhitzt, so wird das Gas davon zersetzt; Wasser und Wasserstoffgas entwickeln sich, und die Masse nimmt am Ende so viel an Gewicht zu, als einer Verbindung von 2 At. Schwefel auf 1 At. Metall entspricht. Wendet man Vanadinoxid zu diesem Versuch an, so besteht die erste Wirkung des Gases darin, daß es zu Suboxyd reducirt wird, wobei sowohl Wasser, als auch Schwefel, davon abdestilliren. Die auf trockenem Wege hervorgebrachte vanadinschwefelige Säure ist schwarz, läßt sich zusammendrücken und nimmt dabei etwas Glanz an, der jedoch nicht Metallglanz genannt werden kann. Auf einem Platinblech erhitzt, entzündet es sich und brennt mit einer blauen Schwefelflamme, und nach beendigtem Verbrennen ist das Platin, rings um den Rückstand herum, mit einer äußeren schön blauen Kante, und, zunächst der Probe, mit einem purpurfarbigen Häutchen überzogen, die sich mit Wasser nicht fort-

*) *Svafla* eine Säure, in welcher der Schwefel, (*svafvel*) der säurende Körper ist, nach Analogie von *syra* (Säure im Allgemeinen, und insbesondere eine Säure, in welcher Sauerstoff, *syre*, der säurende Körper ist) gebildet. Die deutsche Sprache hat nicht so klar bezeichnende und scharf unterscheidende Ausdrücke für diese Verbindungen, doch können die hier gewählten bei einiger Aufmerksamkeit kein Mißverständniß veranlassen. Schw.-Sdl.

waschen lassen, aber verschwinden, wenn das Blech bis zum Glühen erhitzt wird; durch das Mikroskop sind dann kleine Tropfen von Vanadinsäure wahrnehmbar. Das Schwefelvanadin (Vanadinsvafflighet) ist in diesem Zustande vollkommen unlöslich auf nassem Wege, sowohl in Säuren, als in Alkalien, ausser in Salpetersäure und in Königsscheidewasser, welche es in schwefelsaures Vanadinoxid verwandeln.

Obwohl die Vanadinoxidsalze nicht zersetzt werden vom Schwefelwasserstoff, so geschieht dieses doch von den Wasserstoffschwefelsalzen, welche Schwefelvanadin daraus niederschlagen. Dieses erhält man am besten rein, wenn man von den Wasserstoffschwefelsalzen so viel zusetzt, daß es wieder aufgelöst wird, was mit einer schönen und äußerst tiefen Purpurfarbe geschieht, und diese Lösungen werden nachher mit Schwefelsäure oder Salzsäure gefällt. Hierbei muß das Wasserstoffschwefelsalz nothwendig frei von Schwefelalkali mit 2 At. Schwefel seyn, indem der überschüssige Schwefel Vanadinschwefel (Vanadinsvaffla) erzeugt. Das Schwefelvanadin fällt mit brauner Farbe nieder, und wenn es sich am Ende sammelt, so liefert es einen zusammengebackenen schweren, schwarzen Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet werden kann, ohne sich zu zersetzen. Dieser Niederschlag ist weder in Schwefelsäure noch in Salzsäure löslich, auch wenn es so eben erst gefällt ist, obwohl die saure Flüssigkeit, woraus er sich abscheidet, nach dem Filtriren einen schwachen Stich ins Blaue behält. Dagegen wird er sowohl vom kaustischen Kali, als von Schwefelalkalien, bei gelinder Digestion, mit einer schönen Purpurfarbe gelöst, welche

die Auflösungen der vanadinschwefeligen Salze charakterisirt. Von kohlensauren Alkalien wird er erst im Kochen gelöst, wobei die Farbe schmutzig braungelb ausfällt. Das Schwefelvanadin besteht aus 68,023 Vanadin und 31,977 Schwefel $\equiv \text{V}''$.

2. *Vanadinschwefel* (Vanadinsvafla, Vanadinschwefelsäure). — Wenn man eine Auflösung der Vanadinsäure in Wasser mit Schwefelwasserstoffgas niederschlagen versucht, so erhält man einen graubraunen Niederschlag, aus welchem Säuren, ohne alle Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, Vanadinoxid ausziehen, unter Zurücklassung von Schwefel. Dieser Niederschlag ist sonach nichts Anderes als ein mechanisches Gemenge von Oxydhydrat und Schwefel. Vanadinschwefel wird erhalten, wenn man Vanadinsäure in einem Wasserstoffschwefelsalz auflöst, wobei die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe, wie Bier, annimmt, und diese Lösung sodann mit Schwefel- oder Salzsäure niederschlägt. Er fällt mit einer braunen Farbe nieder, welche viel lichter ist als die des Schwefelvanadins, und wenn die Säure nicht im Ueberschusse zugesetzt worden: so ist der Niederschlag ein schwerlösliches Salz von Schwefelbasen mit Vanadinschwefel in starkem Ueberschusse. Bei dieser Fällung wird die saure Flüssigkeit gewöhnlich deutlicher blau, als nach der Ausfällung des Schwefelvanadins. Auch der Vanadinschwefel kann ohne Zersetzung ausgewaschen und getrocknet werden. Getrocknet sieht er beinahe schwarz aus, aber das Pulver ist leberbraun. Bei trockener Destillation giebt er Wasser und Schwefel aus und hinterläßt Schwefelvanadin. Er wird von kaustischen und kohlensauren Alkalien, auch von Schwefelbasen,

in gleicher Weise gelöst wie Schwefelvanadin, aber die Farbe der Lösungen ist rothbraun. Der Vanadinschwefel besteht aus Vanadin 58,647 und Schwefel 41,353 = $\overset{'''}{V}$.

Phosphorvanadin. — Vanadin kann in einer Atmosphäre von Phosphorgas geglüht werden, ohne sich damit zu vereinigen; wenn man aber phosphorsaures Vanadinoxyd mit sehr wenig Zucker mengt und in einer kleinen Retorte bis zum Weißglühen erhitzt: so erhält man Phosphorvanadin, in Form einer bleigrauen, porosen, aufgeschwellten Masse, welche stark zusammenpackt und dabei Farbe und Metallglanz des Graphits annimmt.

V. Verbindungen des Vanadins mit Metallen.

Die Verbindungen des Vanadins mit anderen Metallen habe ich nicht Gelegenheit gehabt zu untersuchen. Sie werden wahrscheinlich Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung des Professors *Sefström* werden. Mir ist es vorgekommen, als ob das Vanadium leicht Legirungen eingehe. Ich habe z. B. gesehen, daß Platiniegel, in welchen öfters Vanadinsäure in höherer Temperatur behandelt worden, auf der Oberfläche mit Vanadin legirt wurden, ohne daß dieses Farbe oder Glanz des Platin verändert hätte; aber als die Tiegel geglüht wurden, überzogen sich die legirten Stellen mit Vanadinsäure. Wenn man diese mit Alkali abwusch und die Tiegel von Neuem erhitzte, so entstand eine neue Portion Säure, und dieß konnte mehrmals wiederholt werden, bevor das Vanadin entfernt war; aber dieß war auch das einzige genügende Verfahren, um sie vollkommen fortzuschaffen, indem Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali, oder mit Borax und

ein wenig Salpeter, das Vanadin nicht vollständig entfernte. Ich habe nachher nicht gefunden, dass die Tiegel davon Schaden gelitten hätten.

VI. Salzartige Verbindungen des Vanadins.

Sehr wenige Metalle geben eine so große Anzahl verschiedener Reihen von Salzen, als das Vanadin. Diese Reihen können in zwei Hauptklassen eingetheilt werden:

A. in solche, in welchen das Vanadin das Radical der Salzbasis und

B. in solche, in welchen das Vanadin das Radical der Säure ist. Zu der erstern gehören 3 Reihen, zur letzteren 4, oder vielleicht auch 5.

A. Salze, in welchen das Vanadin das Radical der Base ist.

Es sind diese:

a) Salze, deren Basis Vanadinoxyd ist und denselben entsprechende Haloidsalze;

b) Salze, deren Basis Vanadinsäure ist und entsprechende Haloidsalze, und

c) Schwefelsalze, in welchen Schwefelvanadin die Basis ist.

a) Vanadinoxyd-salze und entsprechende Haloidsalze, *Salia vanadica*.

Die allgemeinen Charaktere dieser Salze sind folgende: Die Auflösung derselben im Wasser ist schön blau, aber nicht dunkeler als Mittelblau. Im festen Zustande sind sie entweder dunkelblau oder mittelblau, einige auch lichtblau. Die basischen und wasserfreien Salze sind braun, lösen sich aber mit blauer Farbe im Wasser. Mehrere derselben werden in der Auflösung grün, wenn man sie der Luft aussetzt. Ihr Geschmack ist süßlich zusammenziehend, vollkommen wie Eisenoxydulsalze. Die mehrsten sind im Wasser löslich.

Sie werden von Alkalien mit weifsgrauer Farbe niedergeschlagen, die bei einem Ueberschusse von feuerfestem Alkali braun wird, wobei die Lösung gleichfalls die nämliche Farbe annimmt. Eben so giebt Ammoniak einen braunen Niederschlag, aber die Flüssigkeit wird farblos. Von Wasserstoffschwefelsalzen werden sie mit schwarzbrauner Farbe niedergeschlagen, mehrere der Fällungsmittel lösen den Niederschlag mit tiefer Purpurfarbe wieder auf; aber vom Schwefelwasserstoffgas allein werden sie nicht gefällt. Cyaneisenkalium fällt sie mit gelber Farbe, die an der Luft grün wird. Mit Galläpfelaufguss entsteht eine so dunkelblaue Farbe, dass sie wie Tinte aussieht.

Haloidsalze.

Vanadinchlorür. — Dieses Salz hat bis jetzt nicht im wasserfreien Zustand erhalten werden können. Ich habe vergeblich versucht Vanadinchloriddämpfe langsam über ein glühendes Gemenge von Suboxyd mit Kohlenpulver hinwegstreichen zu lassen. Das Chlorid destillirte unverändert über, und aus dem rückständigen Gemenge des Suboxydes mit dem Kohlenpulver zog Wasser kein Chlorür aus. Eben so blieb, als ich schwefelsaures Vanadinoxyd, so wasserfrei, als ich es erhalten konnte, mit Chlorkalium zu destilliren versuchte, Vanadinsäure in der geschmolzenen Masse zurück und schwefelige Säure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wurden frei. — Auf nassem Weg erhält man das Vanadinchlorür in verschiedener Weise. Man löst Vanadinsäure in Chlorwasserstoffsäure, wobei Chlor entwickelt wird, wenn man die Masse erwärmt, und der etwa zurückgebliebene Theil des Chlorides wird entweder durch Digestion mit Suboxyd, oder

durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, oder durch Zusatz von ein wenig Zucker zersetzt. Der letztere kann jedoch nicht wohl genau in solcher Menge zugesetzt werden, daß nicht ein Theil davon unzersetzt in der Lösung zurückbliebe. Die Lösung ist blau und läßt sich zu einem blauen Syrup concentriren, aus welchem nicht das Mindeste herauskrystallisirt. Wenn er in der Wärme eingetrocknet wird, so bleibt ein bräunlicher Firniß zurück, der beim Wiederauflösen eine bedeutende Menge eines basischen Salzes ungelöst hinterläßt; aber die Lösung ist nun neutral und von aller überschüssigen Säure befreiet. Durch wasserfreien Alkohol wird es nicht gefällt, und wenn eine dünne Schicht davon der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, so trocknet es ein, wird rothbraun und unlöslich. — Ein Chlorür von ganz anderem Aussehen erhält man, wenn das aus vanadinsaurem Ammoniak, durch Glühen in einer Retorte erhaltene, Oxyd mit concentrirter Salzsäure übergossen und damit digerirt wird. Es ist dunkelbraun und trocknet, freiwilliger Verdunstung überlassen, nicht ein, sondern bildet ein beinahe schwarzes, aber durchaus nicht trögflüssiges Liquidum. Mit Wasser verdünnt wird es braun und durchsichtig; aber wenn man es nach dem Verdünnen abdampft, so wird es nach und nach blau. Im Anfange vermuthete ich, es sey eine dem Suboxyd entsprechende Verbindung; da ich aber fand, daß es, gleich einer Vanadinsäurelösung, Chlor entwickelte, so konnte dieses nicht der Fall seyn. Die Ursache dieser Chlorentwicklung ist nämlich, daß das geglühte Oxyd nicht selten vanadinsaures Vanadinoxid enthält. Um zu finden, ob nicht etwa irgend ein anderer Oxyda-

tionsgrad die Ursache der Entstehung dieser braunen Verbindung seyn möchte, vermischte ich die concentrirte Auflösung derselben mit Schwefelsäure, wodurch sie augenblicklich blau wurde, ohne Gasentwicklung, noch Fällung. Es ist daher klar, daß die Zusammensetzung des braunen und des blauen Chlorürs ein und dieselbe seyn muß, und daß sie als isomerische Modificationen anzusehen sind, von welchen das Vanadin mehrere Beispiele darbietet, wie wir weiter unten sehen werden. — Wenn Vanadinchlorür mit einer zur völligen Ausfällung unzureichenden Menge Ammoniaks vermischt wird, so erhält man einen Niederschlag, der aus einem basischen Doppelsalze von Chlorür, Oxyd und Ammoniak besteht.

Vanadinbromür verhält sich dem Chlorür sehr ähnlich; aber Bromwasserstoffsäure löst das geglühete Vanadinoxyd mit blauer, und nicht mit brauner Farbe auf. Beim freiwilligen Verdunsten wird eine neutrale Auflösung grün, was bei dem Chlorür nicht so leicht der Fall ist. Im luftleeren Raume trocknet es zu einer blauen gummiartigen Masse ein, welche bei gelinder Erhitzung braunviolett wird, aber sich beinahe vollkommen wieder in Wasser auflöst. Wenn man eine syrupsdicke Lösung mit wasserfreiem Alkohol vermischt, so gelatinisirt sie augenblicklich, indem der Alkohol das Bromür niederschlägt; so wie der Alkohol aber verdunstet, wird es wieder flüssig. Ammoniak fällt daraus ein basisches Doppelsalz, wie aus dem Chlorür.

Vanadiniodür wird, wie der größte Theil der folgenden Salze, durch Auflösen des Oxydhydrates in der entsprechenden Säure erhalten; es ist so blau, wie

das vorhergehende, wird aber an der Luft sehr schnell grün. Nach freiwilliger Verdunstung hinterläßt es eine schwarzbraune halbflüssige Masse, welche sich in Wasser löst, und woraus Schwefelsäure Iodin entwickelt. Mit vanadinsaurem Vanadinoxid scheint sich auch ein mit Iodin übersättigtes Iodür zu bilden; ich habe es aber nicht näher untersucht.

Vanadinfluorür ist blau und nach dem Eintrocknen braun, löst sich aber auch dann wieder vollkommen im Wasser. Der freiwilligen Verdunstung überlassen bildet es zuletzt eine syrupähnliche, grüne Masse, in welcher sich grüne Krystalle bilden. Diese ist löslich im Alkohol, welcher jedoch die blaue Farbe nicht wieder herstellt. Indefs geschieht dieses leicht durch Schwefelwasserstoffgas. Das Vanadinfluorür giebt mit Fluorkalium und Fluornatrium blaue, im Wasser sehr leicht lösliche Doppelsalze, welche sich im Alkohol nicht lösen.

Kiesel-Fluor-Vanadin ist blau und trocknet bei rascher Verdunstung zu einer blauen Masse ein, die bei gelinder Hitze aufzuschwellen beginnt, wie gebrannter Alaun. Bei freiwilliger Verdunstung entsteht ein mit Krystallen untermischter grüner Syrup, wie beim bloßen Fluorür.

Vanadincyanür erhält man durch Digestion des Oxydhydrats mit Cyanwasserstoffsäure in verschlossenen Gefäßen, welches dabei dunkelbraun und gelatinös wird. Das Cyanür kann ausgewaschen und getrocknet werden, ohne daß es grün wird. Es wird vom Cyankalium gelöst, aber die Lösung riecht, der freiwilligen Verdunstung überlassen, beständig nach Cyansäure und hinterläßt vanadinsaures Kali.

Vanadincyanür - Eisencyanür. — Diese Verbindung fällt mit einer schönen citrongelben Farbe nieder, wenn eine von jeder Beimischung von Vanadinsäure freie Lösung mit gewöhnlichem Cyaneisenkalium niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist sehr voluminos, unlöslich in Säuren, mindestens nicht in zu berücksichtigender Menge, und färbt das Aussüßewasser fortwährend gelb. An der Luft wird es grünlich, und trocken wird es grün und liefert ein schönes grünes Pulver.

Vanadincyanür - Eisencyanid wird durch rothes Cyaneisenkalium aus einem Vanadinoxysalz in Form einer gelatinösen grünen Masse gefällt.

Sauerstoffsalze.

Schwefelsaures Vanadinoxyd. — Dieses Salz wird am leichtesten in der Weise dargestellt, daß man Vanadinsäure in der Wärme in Schwefelsäure auflöst, mit gleichem Gewichte Wassers verdünnt, und ein wenig ganz besonders reine Oxalsäure hinzusetzt, so lange nur irgend Kohlensäuregas - Entwicklung bemerkt wird, oder bis das Salz vollkommen blau ist. Eben so erhält man es auch vollkommen rein, wenn die Lösung mit kaltem Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, bis alle Vanadinsäure zerstört ist. Mit Alkohol oder Zucker erhält man das Salz jederzeit mit organischen Substanzen vermischt, welche verkohlen, wenn das Salz verdampft wird. — Die erhaltene saure Lösung wird auf einer Sandkapelle verdampft, wodurch die Säure concentrirt wird und das Salz setzt sich dann in Form einer platten blauen krystallinischen Rinde ab. Man läßt die Säure abtropfen, welche noch ein wenig Salz aufgelöst enthält. Das Salz wird

ein paar Mal mit Alkohol ausgewaschen, um es von der anhangenden Säure zu befreien, und dann mit Alkohol übergossen, den man eine Stunde darauf stehen läßt. Unter diesem zerfällt das Salz zu einem voluminösen himmelblauen Pulver, welches eigentlich aus feinen Krystallschuppen besteht, die auf ein Filter gesammelt, mit wasserfreiem Alkohol ausgewaschen und nachher im luftleeren Raum, über porosen trockenem Chlorcalcium, ausgetrocknet werden. In diesem Zustande hat es folgende Eigenschaften: In Wasser geworfen schlämmt es sich darin auf, ohne anfänglich dem Anscheine nach sich zu lösen, was indess doch nach und nach vor sich geht, so daß nach 12 Stunden das Meiste aufgelöst ist. In der Luft zerfließt es zu einem blauen Liquidum, und dieß geschieht, besonders in warmer und feuchter Luft, weit schneller, als eine gleiche Quantität Salz sich in Wasser von $+ 12^{\circ}$ auflöst. In Wasser von 60° löst es sich viel rascher als im kalten, und im kochenden Wasser geht es sehr schnell. In wasserfreiem Alkohol löst es sich höchst unbedeutend, aber in Alkohol von 0,833 löst es sich in großer Menge. Wenn man dieses Salz, auf einer warmen Stelle, unter einer Glocke zerfließen läßt, unter welche zugleich Wasser aufgestellt worden, und diese Lösung sodann in trockner Luft sich selbst überläßt, so fangen nach 6 bis 8 Tagen, je kälter die Luft ist, um so schneller, mehrere kleine Krystallpuncte an darin sich zu zeigen, welche sich langsam zu tief dunkelblauen, schönen Krystallgruppen ausbilden, die gewöhnlich so zusammen verwebt sind, daß deren Form nicht genau bestimmt werden kann; zweimal habe ich aber einzelne gerade Prismen mit rhombischer Grundfläche er-

halten, von gröfserer Breite als Höhe, und an den Enden der spitzen Prismakanten mit kleinen dreieckigen Flächen versehen, so wie mit Abstumpfung sämmtlicher Endkanten. Diese Krystalle bildeten sich aus einer Lösung, welche keine überschüssige Säure enthielt; aber ein sehr geringer Ueberschufs derselben befördert das Anschiefen eher, als es dasselbe hindert; von einem gröfsern Ueberschufs, den man hinzusetzt, gerinnt die Masse zuerst, wird aber nachher flüssig und krystallisirt dann nicht mehr, aufser beim Abdampfen in der Wärme. — Ich habe allen Grund zu vermuthen, dafs das vom Alkohol gefällte und das dunkelblaue krystallisirte Salz dieselbe Menge Wasser enthalten. Durch die bei der Analyse des Oxydes angeführte Untersuchung über die Zusammensetzung jenes Salzes wurde gefunden, dafs es besteht aus 40,15 Schwefelsäure 42,16 Vanadinoxyd und 17,59 Wasser. Was für ein Unterschied zwischen diesem Salze und demjenigen obwalte, welches sich in einer sauren Lösung beim Concentriren in der Wärme bildet, weifs ich nicht. Ein solcher mufs aber doch vorhanden seyn, dem Zerfallen im wasserfreien Alkohol und der viel schwächern blauen Farbe des letztern nach zu schliessen. Es ist möglich, dafs es ein saures Salz ist, dessen Säureüberschufs der Alkohol sich bemächtigt. — Schwefelsaures Vanadinoxyd wird zerlegt beim Erhitzen in einem Destillationsgefäfse; es liefert zuerst Wasser, dann schwefelige Säure und wasserfreie Schwefelsäure, und zuletzt bleibt geschmolzene Vanadinsäure ohne eine Spur von Schwefelsäure zurück.

Wenn Vanadinoxydhydrat in Schwefelsäure bis

zur vollkommenen Sättigung aufgelöst und dieses Salz sodann in gelinder Wärme verdunstet wird: so hinterläßt es eine blaue, nicht krystallisirte, durchsichtige Masse. Dieselbe wird erhalten, wenn die Verdampfung im luftleeren Raume vorgenommen wird. Es scheint dieß ein lösliches basisches Salz zu seyn. Bei freiwilliger Verdunstung wird es grün und setzt bei einem gewissen Concentrationsgrade grünes Oxyd ab, wonach die Lösung eine reine blaue Farbe erhält und neutral ist. Wenn man dieses Salz nach dem Eintrocknen bei $+ 30^{\circ}$, wo es noch seine blaue Farbe behält, einige Stunden lang bis auf $+ 100^{\circ}$ erhitzt, so wird es braun, löst sich aber dann wieder mit blauer Farbe im Wasser auf.

Schwefelsaures Vanadinoxyd-Kali wird erhalten, wenn man die Auflösungen beider Salze mit einander vermischt, jedoch so, daß das Vanadinoxysalz ein wenig vorherrscht, diese Mischung bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdampft und mit Alkohol fällt. Der Niederschlag ist lichtblau. Er löst sich leicht im Wasser und trocknet zu einer lichtblauen, undurchsichtigen gummiartigen Masse ein, welche lange weich bleibt und, wenn sie endlich vollkommen hart geworden, einen glasigen Bruch hat.

Salpetersaures Vanadinoxyd. — Dieses Salz erhält man durch Auflösen des Suboxyds oder des Metalls oder des Oxydhydrats in Salpetersäure. Die Lösung desselben in Wasser ist blau, und es wird im wässrigen Zustande nicht höher oxydirt durch Kochen mit einem Ueberschuß von Säure. Wenn aber eine mit Oxydhydrat vollkommen gesättigte Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, so wird

sie gegen Ende grünlich und trocknet zuletzt zu einer rothen Masse von Vanadinsäure ein, welche noch ein wenig Salpetersäure zurückhält.

Phosphorsaures Vanadinoxyd. — Das neutrale Salz deliquescirt und hält sich an der Luft in Form eines dicken blauen Syrups. Durch völliges Austrocknen wird es weiß und schwillt auf wie gebrannter Alaun. Es sintert beim Weißglühen zusammen, schmilzt aber nicht recht, wird schwarz und löst sich sodann nicht mehr im Wasser. Wenn man zu der Auflösung des neutralen Salzes ein wenig Phosphorsäure im Ueberschusse setzt, die Lösung sodann verdampft und einige Zeit in $+40^{\circ}$ Temperatur erhält: so krystallisirt das neutrale Salz in der concentrirten, nunmehr farblosen Säure, welche die Mutterlauge bildet. Die Säure kann durch Alkohol abgeschieden werden, aber die Krystalle, welche bei gelinder Berührung zerfallen, ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an und fließen zu einem dicken Brei zusammen. Wird die Auflösung des neutralen oder des sauren Salzes mit Alkohol vermischt, so entsteht eine weißgraue Fällung, welche anfangs sehr gelatinos ist, beim Auswaschen mit Alkohol auf dem Filter sich aber zusammenzieht, und während des Trocknens weiß wird, mit einem schwachen Stich in Blau. Vom Wasser wird der Niederschlag auf der Stelle blau, löst sich aber auch im warmen nicht vollständig auf, sondern es bleibt ein basisches Salz ungelöst zurück.

Arseniksaures Vanadinoxyd. — Eine Auflösung dieses Salzes mit überschüssiger Säure setzt beim Verdampfen, sowohl beim freiwilligen, als in der Wärme, eine aus kleinen Krystallkörnchen von schöner

lichtbrauner Farbe bestehende Rinde ab. Der Säureüberschufs läßt sich mit Wasser fortwaschen. Dieses Salz löst sich sowohl in kochendem, als in mit freier Arsensäure versetztem Wasser mit solcher Langsamkeit auf, dafs es aussieht, als wäre es vollkommen unlöslich; aber nach der Hand wird es dennoch gelöst, und ist es einmal aufgelöst, so erhält es sich auch so. Von Salzsäure wird es auf der Stelle gelöst. Wenn Arsensäure mit Vanadinoxidhydrat vollkommen gesättigt und die Lösung nachher abgedampft wird, so erhält man zum Theil das eben besprochene krystallinische Salz und zum Theil eine gummiähnliche Masse, welche weit schneller in Wasser löslich ist und ein basisches Salz zu seyn scheint. Alkohol fällt das arsensaure Vanadinoxid ebenso wie das phosphorsaure.

Borsaures Vanadinoxid. — Dieses Salz ist unlöslich im Wasser und fällt beim Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem Vanadinoxid mit Boraxlösung nieder. Der Niederschlag ist grauweifs und löst sich in überschüssiger Borsäure mit blauer Farbe auf, die aber schnell grün wird an der Luft. Wenn man durch diese Auflösung Schwefelwasserstoffgas hindurchstreichen läßt, so erhält man eine dunkelgelbbraune Flüssigkeit, welche vollkommen klar ist. Diese Flüssigkeit ist eine Auflösung von Schwefelvanadin (Vanadinsvaflighet) in Borsäure. Tröpfelt man ein wenig Schwefelsäure hinzu, so fällt das Schwefelvanadin auf der Stelle nieder und die Flüssigkeit wird farblos. Läßt man die Lösung an der Luft stehen, so wird deren Farbe allmählig heller und geht endlich in Grün über. Beim Verdampfen entsteht eine dun-

kelgrüne Masse, ein Gemenge von grünem Vanadinoxyd, Schwefel und Krystallblättchen von Borsäure.

Kohlensaures Vanadinoxyd. — Dieses Salz scheint nicht für sich selbst existiren zu können. Ich habe bereits angeführt, daß der durch kohlensaure Alkalien erzeugte Niederschlag bloß eine Spur davon enthält. Aber in Form eines Doppelsalzes scheint es existiren zu können, indem doppeltkohlensaure Alkalien das Oxydhydrat mit blauer Farbe auflösen. Ich habe mich indess nicht bemüht, dieses Doppelsalz in isolirter Form zu erhalten.

Kieselsaures Vanadinoxyd fällt in Form eines weißgrauen Pulvers nieder, das an der Luft erst braun und nachher grün wird; und nachdem es grün geworden, ist es unlöslich im Wasser.

Molybdänsaures Vanadinoxyd. — Durch Wechsellösersetzung von schwefelsaurem Vanadinoxyd mit molybdänsaurem Ammoniak erhält man eine purpurfarbige, dem wolframsauren Molybdänoxyd ganz ähnliche Lösung, ohne Niederschlag. An der Luft wird sie braun, grün und zuletzt gelb, ohne daß etwas daraus niederfällt. Da ich es für möglich hielt, daß sich ein vanadinsaures Molybdänoxyd dabei bilde, so mischte ich ein Molybdänoxysalz mit einer Auflösung von vanadinsaurem Ammoniak, aber die Flüssigkeit wurde gelb.

Wolframsaures Vanadinoxyd wird aus concentrirten Lösungen durch Doppelzerlegung in Form einer braungelben Masse niedergeschlagen. Beim Hinzugießen von Wasser löst sie sich zu einem guten Theil auf, und wird zuletzt vollkommen aufgelöst in

dem Mafs, als das Vanadinoxyd sich zur Säure oxydirt. Die Lösung ist dann gelb.

Chromsaures Vanadinoxyd. — Chromsäure löst das Vanadinoxydhydrat mit braungelber Farbe auf und die Lösung trocknet zu einem glänzenden dunkelbraunen Firnis ein, der sich im Wasser nicht mehr vollständig auflöst. Wenn er mit Wasser gekocht wird, so entsteht eine gelbe Auflösung, aus welcher das Gelöste durch Schwefelwasserstoffgas mit blafsgrüner Farbe niedergeschlagen wird, wahrscheinlich als chromschwefelsaures Schwefelvanadin (chromsvafladt svafvelvanadin).

Oxalsaures Vanadinoxyd. — Wird Oxalsäure mit Oxydhydrat gesättigt und abgedampft, so erhält man eine schöne lichtblaue, durchsichtige, gummiähnliche Masse, welche sich äufserst langsam in kaltem, aber schneller in warmem Wasser löst. Wenn eine Lösung dieses Salzes mit ein wenig Oxalsäure versetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, so erhält man ein blaues krystallisirtes Salz, welches vom Wasser mit gewöhnlicher Schnelligkeit gelöst wird. Es ist unentschieden, ob das erstere dieser Salze ein basisches und das letztere ein neutrales ist, oder ob das erstere neutral und das letztere sauer ist; ersteres ist am wahrscheinlichsten.

Oxalsaures Vanadinoxydkali ist löslich im Wasser und krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einem dunkelblauen, im Wasser langsam löslichen Firnis ein. Oxalsäure und saures oxalsaures Kali lösen beide Vanadinsäure auf und zersetzen sie zu einem Oxydsalz.

Weinsaures Vanadinoxyd hat eine ganz besonders schöne mittelblaue Farbe und trocknet allmählig zu

einer blauen, durchsichtigen, zerklüfteten Masse ein, welche vom Wasser, in gewöhnlicher Temperatur der Luft, mit bemerkenswerther Langsamigkeit wieder aufgelöst wird; im warmen Wasser geht es viel schneller. Vom kaustischen Ammoniak wird es mit einer besonders schönen, ins Blaue ziehenden Purpurfarbe aufgelöst. Diese Lösung verliert ihre Farbe sehr schnell beim Zutritte der Luft, während sich vanadinsaures Ammoniak bildet. Die Vanadinsäure wird von der Weinsäure gleichfalls gelöst, wird aber theilweise davon zersetzt und man erhält ein Vanadinoxysalz.

Weinsaures Vanadinoxyd-Kali liefert eine blaue extractförmige, zuletzt eine zersprungene Masse, dessen Farbe deutlich ins Violette zieht. Dieses Salz wird leicht erhalten durch Auflösung von Vanadinsäure in saurem weinsauren Kali. Dabei wird ein kleiner Theil der Weinsäure durch die Vanadinsäure zerstört und eine Portion vanadinigsaures Kali gebildet, dessen Gegenwart wahrscheinlich beiträgt zu der ins Violette ziehenden Farbe des Salzes, welche vollkommen purpurfarbig wird, wenn man kaustisches Alkali hinzusetzt, wobei keine Fällung entsteht.

Citronsaures Vanadinoxyd liefert eine blaue Auflösung, welche eingetrocknet so dunkelblau ist, daß die Masse schwarz aussieht. Sie zeigt keine Spur von Krystallisation und zerspringt und löst sich nach vollständigem Austrocknen vom Glase los. Sie löst sich äußerst langsam mit dunkelblauer Farbe im kalten Wasser. Vom kaustischen Ammoniak wird sie mit dunkelbraungelber Farbe gelöst, welche durch Oxydation des Vanadinoxyses an der Luft schnell ganz und gar verschwindet.

Essigsaures Vanadinoxyd. — Verdünnte Essigsäure löst selbst im Kochen sehr wenig Vanadinoxydhydrat; die Lösung ist blafsblau und setzt während des freiwilligen Verdunstens ein wenig weisses Pulver ab, welches nach dem Eintrocknen der Säure grün wird. Concentrirte Essigsäure löst mehr Oxyd auf, die Lösung ist schön blau, wird aber beim freiwilligen Verdampfen grün, und hinterlässt am Ende eine Menge mikroskopischer Krystalle von dunkelgrüner Farbe, welche theils Würfel, theils kurze rechtwinkelige Prismen bilden, die sich sehr langsam mit grüner Farbe im Wasser lösen. Concentrirte Auflösungen von essigsaurem Kali und schwefelsaurem Vanadinoxyd geben keinen Niederschlag, wenn sie mit einander vermischt werden.

Bernsteinsaures Vanadinoxyd. — Bernsteinsäure löst eben so wenig oder noch weniger Oxydhydrat auf als verdünnte Essigsäure. Die Flüssigkeit spielt kaum noch in Blau und hinterlässt, nach dem Eintrocknen in gewöhnlicher Temperatur der Luft, ein weisses mit Krystallen der Säure gemengtes Pulver. Vanadinoxysalze werden zwar nicht gefällt von neutralen bernsteinsauren Salzen, aber die Mischung fängt in Berührung mit der Luft sehr schnell an grün zu werden.

Ameisensaures Vanadinoxyd. — Künstliche Ameisensäure löst das Vanadinoxydhydrat leicht auf. Nach freiwilliger Verdunstung bleibt eine blaue undurchsichtige Masse zurück, die sich leicht im Wasser löst. War die Schicht der Lösung dünn gewesen, so wird das Salz durch Eintrocknen an der Luft violett, und löst sich nachher nicht mehr vollkommen im Wasser. So lange die Lösung Säure im Ueberschuss

enthält, wird das Salz blau, aber wenn das eingetrocknete und von diesem Ueberschusse befreiete Salz in Wasser gelöst wird, so wird die Lösung innerhalb 10 bis 12 Stunden dunkelgrün.

Benzoësaures Vanadinoxyd. — Eine kochende Benzoësaure-Lösung nimmt sehr wenig Vanadinoxyd auf. Während freiwilliger Verdunstung setzt sich ein Salz in Form eines gelblichen Pulvers zwischen den Krystallen der überschüssigen Säure ab. Benzoësaure Salze erzeugen keinen Niederschlag in Vanadinoxyd-salzen.

Gerbestoffsaures Vanadinoxyd. — Wenn man ein Vanadinoxyd-salz mit einer Auflösung von Galläpfel-Gerbestoff vermischt, so nimmt die Flüssigkeit die Farbe der Tinte an, und wenn man sie ruhig hinstellt, so sinkt ein voluminöser schwarzer Niederschlag aus einer durchsichtigen immer noch blauen Flüssigkeit nieder; aber wenn man Galläpfelaufguss mit einem vanadinsauren Salze vermischt, so wird die Flüssigkeit zuerst grün, dann bläulich und zuletzt schwarz wie Tinte, ohne dafs ein Niederschlag entsteht. Wenn sie mit vielem Wasser verdünnt wird, so erhält man eine klare dunkelblaue Lösung, die beim Zutritte der Luft allmählig grün wird. Die concentrirte Lösung kann als Schreibetinte benützt werden; sie wird schwärzer als die vom gerbestoffsauren Eisenoxyd und fließt unvergleichlich leichter aus der Feder, indem es eine Lösung, und diese nicht mit Gummi verdickt ist. Damit Geschriebenes verändert sich an der Luft nicht und läßt sich nicht mit Wasser hinwegwaschen. Salzsäure, Chlorwasser, kaustische Alkalien u. a. m., welche die gewöhnliche Tinte augenblicklich

ausziehen, lassen doch die Schrift mit jener Tinte immer noch leserlich, obwohl mit veränderter Farbe, zurück. Aber durch wechselseitige Anwendung von Chlor und Alkali kann sie ausgezogen werden. Diese Tinte kann jedoch in offenen Gefäßen nicht lange aufbewahrt werden, indem sich ihre Bestandtheile allmählig oxydiren und die Farbe vom Schwarzblau ins Grüne übergeht, wo dann die Schrift nicht mehr gehörig schwarz davon wird.

b) Salze, in welchen Vanadinsäure die Basis ist und denselben entsprechende Haloidsalze, *Salia hypervanadica*.

Diese Salze habe ich nicht sehr studirt. Ihre Farbe ist roth und citrongelb. Ihr Geschmack ist sehr zusammenziehend und nachher säuerlich, gleich dem der Eisenoxydsalze. Die Auflösungen derselben sind bisweilen farblos, bisweilen gelb und roth. Diesen Wechselübergang von gefärbten zu ungefärbten Lösungen zeigt die Vanadinsäure ebenfalls auch in ihren Verbindungen mit den Salzbasen. Ich werde mich darüber näher äußern, was ich als Ursache davon ansehe. Die Lösungen, in welchen die Säuren gerade gesättigt sind mit Vanadinsäure, trüben sich beim Aufkochen oder Abdampfen, und setzen braunrothe Niederschläge ab, welche aus basischen Salzen bestehen. Lange der Luft ausgesetzt werden diese Lösungen öfters allmählig grün, was wohl von der reducirenden Einwirkung des in der Luft schwebenden Staubes herühren dürfte. Die Lösungen derselben werden von den Alkalien erst braun gefällt, und späterhin löst sich der Niederschlag mit gelber Farbe oder auch farblos auf; von Cyaneisenkalium werden sie mit grüner Farbe gefällt und mit Galläpfelaufguss liefern sie auf der Stelle einen schwarzbraunen Niederschlag.

Vanadinchlorid wird erhalten, wenn man Vanadinsuboxyd mit ein wenig Kohlenpulver mengt und einen Strom von Chlorgas darüber hinwegleitet, während das Gemenge bis zum anfangenden Glühen erhitzt wird. Das Chlorid verflüchtigt sich und verdichtet sich nachher, in den kälteren Theilen des Apparates, in Form einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche gewöhnlich zugleich eine gesättigte Auflösung des Chlorgases enthält. Um das Chlorgas abzuscheiden, wird ein Luftstrom, den man zuvor durch eine Röhre mit geschmolzenem Chlorcalcium hat streichen lassen, in das Chlorid geleitet, und dieser führt das Chlorgas dann mit sich hinweg. Dieses nimmt ein wenig Chlorid mit fort, welches man auffangen kann, wenn das Gas aus jenem Gefäße in ammoniakhaltiges Wasser leitet. Sobald die ausströmende Luft nicht mehr nach Chlor riecht, sondern nach reiner Chlorwasserstoffsäure, leitet man keine Luft mehr hinein. Die Farbe der Flüssigkeit ist nun bedeutend lichter geworden. Das Chlorid hat folgende Eigenschaften: Es ist hellgelb, stößt, an freier Luft ausgegossen, einen rothgelben Rauch aus, welcher davon herrührt, daß Salzsäure gebildet und Vanadinsäure in der Luft niedergeschlagen wird. Der liquide Theil deliquescirt sehr schnell, wird roth, überzieht sich mit Vanadinsäure und verdickt sich. Nun schmeckt es genau wie Eisenchlorid. Das Chlorid kocht bei einer Temperatur, welche höher liegt als $+100^{\circ}$. Wenn man es mit Wasser verdünnt, so trübt es sich von niederfallender Vanadinsäure, setzt man aber noch mehr Wasser hinzu, so löst es sich wieder zu einer klaren schwach gelblichen Flüssigkeit auf,

welche nach einigen Tagen, unter Ausstossung von Chlordämpfen erst grün und später blau wird. Es läßt sich mit wasserfreiem Alkohol vermischen, ohne gefällt zu werden; aber es wird dann viel schneller blau und entwickelt Aether. Vom Kalium wird es nicht zersetzt, man kann es kochen mit demselben; aber in den Dämpfen des Chlorides verbrennt das Kalium und reducirt Vanadin. Eben so löst es weder Vanadin noch andere Metalle auf, wenn nicht Wasser hinzukommt, wovon es auf der Stelle zu Chlorür reducirt wird.

In Verbindung mit Wasser kann das Chlorid erhalten werden durch Auflösung von Vanadinsäure in concentrirter Chlorwasserstoffsäure; aber diese Lösung fängt auf der Stelle an Chlor zu entwickeln und wird grün.

Das Chlorid absorbirt Ammoniakgas mit großer Begierde und erhitzt sich dabei so sehr, daß ein Theil des Salzes mit weißer Farbe, aber ohne Spur von Krystallisation, sublimirt. Ich habe bereits angeführt, daß dieses Salz, bei sehr gelinder Hitze, welche nicht bis zum Glühen geht, in einem Strome von Ammoniakgas zersetzt wird, und Salmiak und Stickgas ausgiebt, während das Vanadin im reducirten Zustande zurückbleibt.

Mit Iodin habe ich das Vanadin auf trockenem Weg, indem ich das Metall im Iodindampf glühete, nicht vereinigen können.

Vanadinfluorid. — Fluorwasserstoffsäure löst die Vanadinsäure bei gelindem Erwärmen leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche, nach Verdünnung der überschüssigen Säure in gelinder Wärme, eine

farblose Salzmasse zurückläßt. Bei einer stärkeren Hitze geht noch etwas mehr Säure fort und das Salz wird roth, aber löst sich noch immer farblos im Wasser. Durch noch stärkere Erhitzung erhält man Flusssäure und Vanadinsäure. Es ist unbekannt, ob dabei ein flüchtiges Fluorid gebildet wird. Vanadinsäure, Fluornatrium und rauchende Schwefelsäure geben blos Fluorwasserstoffsäure aus und die Vanadinsäure erstarrt in Mitten des sauren schwefelsauren Kali's.

Vanadinsäure und Kieselfluorid. — Kieselflusssäure löst die Vanadinsäure mit rother Farbe auf. Nach dem Verdampfen bleibt eine orangerothe Masse zurück, welche sich im Wasser nicht mehr vollkommen löst; aber es wird davon gelb gefärbt und hinterläßt eine voluminöse grüne Masse, welche von Schwefelsäure, unter Entwicklung von Kieselfluorid und Flusssäure, mit rother Farbe aufgelöst wird.

Eisencyanür-Vanadincyanid wird in Form einer schön grünen, flockigen Substanz gefällt, wenn eine saure Vanadinsäure-Lösung mit gewöhnlichem Cyaneisenkalium vermischt wird. Eben so bildet es sich durch Oxydation der gelben Cyanurverbindung an der Luft, ist aber dann basisch. Es ist unlöslich in Säuren.

Sauerstoffsalze.

Schwefelsaure Vanadinsäure. — Um diese Verbindung im gesättigten Zustande zu erhalten, wird Vanadinsäure mit Hülfe von Wärme in Schwefelsäure gelöst, die mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt worden, und der Säureüberschuß nachher in möglichst niedriger Temperatur über einer Weingeistlampe verdampft. Wenn das Salz nicht mehr raucht, wird die Lampe weggenommen. Man erhält es dann

in Form kleiner, auf dem Boden des Tiegels zurückbleibender, rothbrauner Krystallschuppen. Diese deliquesiren sehr schnell an der Luft zu einem rostrothen Syrup, der sich, ohne getrübt zu werden, sowohl mit Wasser als mit wasserfreiem Alkohol verdünnen läßt. Beim Aufkochen trübt sich die wässerige Lösung, und, nach Abscheidung des Niederschlages, enthält die Lösung ein saures Salz, welches nach dem Verdampfen einen rothen, scharf sauer schmeckenden Syrup hinterläßt. Ein im Wasser lösliches basisches Salz erhält man durch Auflösen des neutralen blauen Oxydsalzes in Salpetersäure und durch Abrauchen dieser Lösung zur Trockene. Es hinterbleibt eine rothe Salzmasse, welche in der Luft deliquesirt, beinahe farblos sich im Wasser löst, und in welchem die Säure mit $1\frac{1}{2}$ mal so viel Basis verbunden ist, als im neutralen Salze. Das erstere dieser basischen Salze ist $\ddot{V} \ddot{S}^2$, das letztere $\ddot{V} \ddot{S}^3$.

Schwefelsaures Kali und schwefelsaure Vanadinsäure. — Dieses Doppelsalz wird erhalten, wenn man vanadinsaures Kali mit ein wenig Schwefelsäure vermischt, und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überläßt, wobei sie zuerst von Roth in Farblosigkeit übergeht, und nachher gelbe, aus mikroskopischen Krystallnadeln zusammengesetzte Körner absetzt. Diese Krystalle sind sehr trüglöslich im Wasser und unlöslich im Alkohol.

Phosphorsaure Vanadinsäure. — Wenn man phosphorsaures Vanadinoxid in Salpetersäure auflöst und die Lösung in der Wärme so weit verdunstet, bis die Flüssigkeit roth ist und von entweichender Salpetersäure raucht, und wenn man sie dann langsam erkalten

läßt: so schießt phosphorsaure Vanadinsäure in einer citrongelben Rinde von kleinen zarten Krystallkörnern an. Die erkaltete, saure Mutterlauge ist farblos, liefert aber nach dem Eintrocknen noch etwas Salz. Die Säure kann von dem gelben Salze mit Wasser gewaschen werden, wonach es sich sehr langsam mit citrongelber Farbe auflöst. Das Salz enthält Krystallwasser, nach dessen Entfernung es strohgelb wird. — Wenn Vanadinsäure direct aufgelöst wird in Phosphorsäure, so erhält man eine rothe Solution, welche nach dem Verdampfen eine rothe deliquescirende Masse liefert.

Phosphorsaures Natron und phosphorsaure Vanadinsäure. — Dieses Doppelsalz erhält man durch Vermischen mit phosphorsaurem und vanadinsaurem Natron, durch Versetzen dieser Auflösung mit Salpetersäure und Verdampfen in gelinder Wärme. Die Lösung wird dabei farblos und setzt während des Verdunstens ein citrongelbes Salz in großen Körnern oder warzenförmigen Massen ab, die aus feinen zusammengewachsenen Krystallnadeln bestehen. Sie lösen sich langsam im Wasser, und können durch Auswaschen von der Mutterlauge befreiet werden. Läßt man sie lange im Wasser liegen, so lösen sie sich zu einer gelben Flüssigkeit darin auf, welche beim Verdunsten nicht mehr anschießt, sondern zu einem blasgelben, im Wasser wieder löslichen, Firnis eintrocknet.

Phosphorsaure Kieselerde mit phosphorsaurer Vanadinsäure. — Dieses, in seiner Art ungewöhnliche, Salz bildet sich während der Operationen zur Ausziehung der Vanadinsäure aus den calcinirten Schlacken, und zieht die Aufmerksamkeit dadurch auf sich, daß

es glänzende feine Krystallschuppen bildet, die beim Umrühren der Flüssigkeit überall darin herumflimmern, wie das saure margarinsaure Natron in einer Seifenlösung. Nachdem ich durch Analysen die Zusammensetzung desselben einmal kennen gelernt hatte, glückte mir dann auch, es in der Weise zu bereiten, daß ein Gemenge von phosphorsaurem, vanadinsaurem und kiesel-saurem Natron in Salpetersäure aufgelöst und dann so weit verdampft wurde, bis bloß eine citrongelbe, brei-artige Masse zurückblieb, welche mit ein wenig Wasser angerührt wurde, wobei nun die glänzenden Schup-pen zum Vorschein kamen, welche, auf einem Filter gesammelt, zwei oder drei Mal mit eiskaltem Was-ser ausgewaschen und zwischen Fließpapier gepresst wurden. Sie sind ziemlich löslich im Wasser; die Flüssigkeit wird gelb und läßt, nach freiwilligem Ver-dunsten, das Salz wieder in Krystallschuppen zurück. Von schwach desoxydirenden Einflüssen wird es leicht grün; es enthält Krystallwasser, nach dessen Entfer-nung es matt strohgelb wird. Es besteht aus

Phosphorsäure	30,0
Vanadinsäure	39,0
Kieselsäure	19,5
Wasser	11,5

was die Formel $\text{Si}^2 \ddot{\text{P}} + \text{V}^2 \ddot{\text{P}} + 6 \text{H}$ giebt. Die Ana-lyse wurde in der Weise angestellt, daß zuerst das Krystallwasser bestimmt, dann das Salz in kohlen-sau-rem Ammoniak aufgelöst wurde, wobei die Kiesel-säure zurückblieb. Der Ammoniak-Ueberschuß wur-de verdampft, das vanadinsaure Ammoniak gefällt durch Auflösen von Salmiak in der Flüssigkeit, und zu-letzt die Phosphorsäure mit einer Mischung von Chlor-calcium und kaustischem Ammoniak niedergeschlagen.

Ich habe allen Grund, zu glauben, daß noch mehrere andere Säuren, außer der Phosphorsäure, dergleichen Doppelsalze mit Kieselsäure und Vanadinsäure liefern, und daß auf diesem Umstande die Hartnäckigkeit beruhe, mit welcher die Kieselsäure der Vanadinsäure in saure Auflösungen folgt. Wenn sie dann bisweilen von Alkalien abgeschieden wird, und man versucht, sie auszuwaschen, so vermindert sie sich und löst sich nach der Hand auf, gleich der Kieselsäure, welche durch Wasser aus Kieselfluorid gefällt wird. Diese ist hierbei niemals frei von Vanadin, was durch wasserstoffschwefelsaure Salze sodann in der Kieselsäure entdeckt wird. Ebenso wird es vor dem Löthrohre sehr leicht aufgefunden.

Arseniksaure Vanadinsäure wird wie das phosphorsaure Salz dargestellt, dem es in Hinsicht auf sein Verhalten vollkommen gleicht, so daß beide Salze, dem Aussehen nach, nicht von einander unterschieden werden können.

Oxalsäure, Weinsäure und Citronsäure werden von der Vanadinsäure zersetzt und bilden blaue Oxydsalze. Gleichwohl ist dieß nur Folge von einem Säureüberschuß; könnte die vegetabilische Säure schnell gesättigt werden, so würde wohl keine Zersetzung Statt haben, denn die Auflösung hat anfangs eine gelbe Farbe. Ich habe oxalsaures Vanadinoxid mit Salpetersäure oxydirt und nachher eingetrocknet, und in dieser Weise ein, im Wasser lösliches, gelbes Salz erhalten, welches zu einer gelben, extractartigen Masse eintrocknete.

Essigsäure löst keine Spur von Vanadinsäure auf; aber *Ameisensäure* löst einen geringen Antheil, wel-

cher nach dem Verdunsten in Form einer durchsichtigen, kaum gelb gefärbten Masse zurückbleibt.

c) Salze, in welchen Schwefelvanadin die Base ist.

In Hinsicht auf diese Salze habe ich blos so viel ausgemittelt, daß sie existiren, aber keine besondere Untersuchung der einzelnen Salze angestellt. Sie werden erhalten, wenn man schwefelsaures Vanadinoxyd mit einem Schwefelsalze vermischt. Wenn man arsenschwefelsaures Schwefelnatrium, sowohl neutrales, als basisches, d. i. $\text{Na}^2 \overset{''}{\text{As}}$ und $\text{Na}^3 \overset{''}{\text{As}}$, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Vanadinoxyd vermischt, so wird die zuvor blaue Flüssigkeit farblos, aber keine Fällung entsteht. Es scheint daher, das arsenschwefelsaure Schwefelsalz müsse im Wasser löslich, und mindestens in der Auflösung farblos seyn. Dahingegen wird das schwefelsaure Vanadinoxyd vom wolframschwefelsauren Schwefelammonium gefällt; der Niederschlag ist graubraun, und löst sich im Wasser zu einer undurchsichtigen gelbbraunen Flüssigkeit auf, welche, dem Luftzutritt ausgesetzt, nach und nach sich trübt und eine graue Substanz absetzt, die ich nicht besonders untersucht habe, zum größten Theile aber aus Schwefel zu bestehen scheint.

B. Salze, in welchen das Vanadin das Radical der Säure ist.

Dieses sind theils Sauerstoffsalze, vanadinigsaure und vanadinsaure, theils Schwefelsalze, vanadinschwefeligsäure und vanadinschwefelsäure.

a) Vanadinigsaure Salze.

Diese Salze sind Verbindungen des Vanadinoxyd des mit elektropositiveren Körpern als das Oxyd. Ich habe sie bis dahin noch sehr wenig studirt. Im Allge-

meinen kann man von ihnen sagen, daß sie braun und schwarz sind; daß bloß die mit alkalischer Base im Wasser sich lösen; daß deren Lösung dunkelbraun ist und durch überschüssiges Alkali gefällt wird, worin die vanadinigsaure Alkalien sehr schwer löslich sind; daß die Verbindungen, welche das Vanadinoxid mit den Erden und den Metalloxyden eingeht, im Wasser unlöslich sind und durch Fällung von Salzen solcher Basen mit vanadinigsaurem Kali erhalten werden. Sie sind schwarz oder dunkelbraun. Alle diese Verbindungen oxydiren sich, wenn man sie im feuchten Zustand, oder von einer Wasserschicht bedeckt, der Luft aussetzt, wobei sie sich in neutrale vanadinsaure Salze verwandeln. Bei unmittelbarer Berührung mit Luft werden sie oft sehr schnell grün; aber die vanadinigsauren Alkalien werden im gelösten Zustande nicht grün, sondern wenn man sie ruhig stehen läßt, so wird die Flüssigkeit von oben herab farblos und dies geht nach und nach bis in die Tiefe fort. Solche vanadinigsaure Erden, deren vanadinsaure Salze im Wasser löslich sind, lösen sich allmählig durch Oxydation im Wasser auf, und das vanadinsaure Salz schießt nach der Hand auf der Innenseite des Glases an; so ist z. B. die Flüssigkeit über dem vanadinigsauren Manganoxydul anfangs farblos, in demselben Maße aber als der Niederschlag sich höher zu oxydiren anfängt, wird sie gelb. Der auf dem Boden liegende Niederschlag vermindert sich von Tage zu Tage, und in demselben Maße schießen auf den Wänden des Glases rundumher schwarze Krystalle von neutralen vanadinsaurem Manganoxydul an, und zuletzt bleiben bloß diese Krystalle und eine gelbe Lösung übrig.

Vanadinsaures Kali. — Dieses Salz wird sehr leicht neutral und rein erhalten, wenn man ein Vanadinoxysalz oder das Chlorür gelind erwärmt und mit kaustischem Kali im Ueberschusse versetzt, wobei ein Niederschlag gebildet wird, der sich nachher wieder auflöst. Die stark alkalische Flüssigkeit ist schwarzbraun und undurchsichtig. Sie wird in einem wohlverschlossenen Gefäße dem langsamen Erkalten überlassen, wobei das vanadinigsaure Salz in kleinen, sehr glänzenden, bräunlichen Krystallschuppen anschießt, während die Farbe der Flüssigkeit sich allmählig vermindert, so daß sie zuletzt bloß gelblich und völlig durchsichtig ist. Man reinigt die erhaltenen Krystalle zuerst mit ein wenig kaustischen Kalis, falls man schwefelsaures Vanadinoxyd zum Versuch angewandt hatte, wäscht das Kali nachher mit Alkohol fort, preßt sie und trocknet sie im luftleeren Raume. Sie stellen nun eine braune Masse dar, die ungefähr wie saures margarinsaures Natron glänzt, und sich auch in ganz offenen Gefäßen unverändert aufbewahren läßt. Sie löst sich sehr schnell und reichlich, mit brauner Farbe, zu einer undurchsichtigen Flüssigkeit im Wasser auf, aus welcher kaustisches Kali die Verbindung in Form eines braunen Pulvers wieder fällt; dieses löst sich beim Erhitzen in der alkalischen Flüssigkeit auf und krystallisirt dann während des Abkühlens, wobei die Mutterlauge nur eine gelbe Farbe behält.

Vanadinigsaures Ammoniak wird wie das vorhergehende erhalten, aber es ist vollkommen unlöslich in einer Flüssigkeit, welche eine gewisse Menge freien Ammoniaks enthält, wovon es in Form eines

braunen Pulvers ausgefällt wird, während die Flüssigkeit farblos zurückbleibt. Der Niederschlag löst sich mit brauner Farbe im reinen Wasser auf, und wenn man die Lösungen im luftleeren Raum über Chlorcalcium verdampft, so bleibt ein schwarzer Rückstand, der sich nicht mehr im Wasser löst.

b) Vanadinsaure Salze.

Diese Salze können mit derselben Basis von verschiedener Färbung und in mehreren verschiedenen Sättigungsstufen erhalten werden. Dieser Umstand stellte im Anfange sehr große Schwierigkeiten entgegen, wenn es galt zu einigermaßen sicheren Resultaten hinsichtlich des Sättigungszustandes dieser Salze zu gelangen. Um den Leser aber nicht in die nämlichen Dunkelheiten zu verwickeln, mit denen ich zu kämpfen hatte bei meinen Versuchen, will ich zuerst meine Erfahrungen darlegen über die oft so gut als augenblicklichen Farbenveränderungen dieser Salze, und sodann die Versuche anführen, durch welche ich die Sättigungsstufen bestimmte.

Die vanadinsauren Salze mit Ueberschuß von Säuren sind jederzeit orangeroth oder einige auch blos gelb, was jedoch meist auf ungleichen Dimensionen der Krystalle beruht, indem die größten gewöhnlich allezeit roth sind; unter den neutralen Salzen aber sind einige Krystalle mit derselben Basis bald farblos, und bald stark gelb. Die letztere Farbe scheint diesen Salzen ursprünglich anzugehören, und deshalb liefern beinah alle Basen mehr oder minder rein gelbe neutrale Salze mit Vanadinsäure; aber einige der stärkeren Basen, nämlich alle Alkalien und die alkalischen Erden, so wie die Oxyde des Zinks, Cadmiums, Bleis

und ebenso auch des Silbers, liefern auch farblose Salze von ganz demselben Neutralitätszustand, und gewöhnlich geht das gelbe Salz durch Erwärmung in das ungefärbte über, wobei es in einer gewissen Temperatur, welche 100° noch nicht übersteigt, sehr schnell seine Farbe verliert und farblos wird, sowohl im aufgelösten Zustand, als auch im festen, aber umgeben von einer Flüssigkeit, in welcher man es erhitzt. Die Salze, welche die Fähigkeit besitzen, farblos zu werden, verlieren die Farbe auch ohne Erhitzung, wenn man sie hinreichend lange sich selbst überläßt; insbesondere, wenn ein Ueberschuß an Basis vorhanden, was bei den gelben Alkalisalzen sogar nothwendig ist, wenn sie farblos werden sollen, obwohl dieser Ueberschuß sich nicht mit den Salzen verbindet, und sowohl kohlensauer als kaustisch seyn kann. Folgendes kann als ein Beispiel dienen, wie es dabei zugeht. Wenn Vanadinsäure durch Digestion in einem verschlossenen Gefäß in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, so erhält man zuletzt eine brandgelbe Auflösung, welche doppelt vanadinsaures Ammoniak enthält. Wenn die Lösung klar abgegossen und nach dem Erkalten mit kaustischem Ammoniak versetzt wird, so daß sie stark alkalisch reagirt, und wenn man sie dann in zwei Theile, von denen der eine bis zur Farblosigkeit erhitzt wird, während man den anderen sich selbst überläßt, und beide neben einander zur freiwilligen Verdunstung hinstellt: so liefert die erhitzte Lösung ein farbloses, und die gefärbte Lösung ein gelbes Salz. Ganz ähnlich fällt das Resultat aus, wenn man die Lösungen mit Alkohol vermischt, welcher aus der einen ein weißes und aus der andern ein citrongelbes Salz-

pulver ausfällt. — Löst man das farblose vanadinsaure Ammoniak in kaltem Wasser und fällt man mit dieser Auflösung eine Chlorbariumlösung, so wird die Mischung auf der Stelle gelb und liefert einen gelatinösen gelben Niederschlag. Erhitzt man die Hälfte dieses Gemisches über einer Weingeistlampe, so werden sowohl der Niederschlag, als die Flüssigkeit, binnen wenigen Augenblicken farblos. Der gelbe Niederschlag entfärbt sich, wenn er sich selbst überlassen wird, gemeinlich nach 12 Stunden. Werden beide Niederschläge analysirt, so findet man sie ganz gleich zusammengesetzt. Es geht sonach hieraus ganz klar hervor, daß zwischen den gelben und den farblosen vanadinsauren Salzen ein analoger Unterschied Statt findet, wie zwischen den Salzen der geglüheten und ungeglüheten Phosphorsäure, d. h. sie bilden isomerische Modificationen.

Zur Bestimmung der Sättigungscapacität der Vanadinsäure bediente ich mich des reinen vanadinsauren Ammoniaks und des Chlorbaryums. Bei einem Versuche tröpfelte ich eine Lösung des erstern in das letztere und bei einem andern geschah es in umgekehrter Ordnung. Der eine Niederschlag wurde erhitzt, damit er weiß wurde, den andern sammelte ich im gelbgefärbten Zustande; aber dieser wird während des Auswaschens beinahe farblos und beim Trocknen entfärbt er sich vollkommen. In beiden Fällen bleibt die Neutralität des Salzes unverändert.

Der vanadinsaure Baryt wurde bei $+60^{\circ}$ so lange getrocknet, als er am Gewichte verlor, wonach er gewogen und gelinde geglüht ward. So lange das Salz noch heiß war, war es blaßgelb, wurde aber beim

Abkühlen farblos. Es verlor dabei eine Portion chemisch gebundenen Wassers. Sodann wurde das Salz, in der Wärme, in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, welche es mit rother Farbe aufnahm, und zu dieser Lösung wurde so viel schwefelsaures Kali gesetzt, daß die Masse in saures schwefelsaures Kali verwandelt wurde, mit welcher das Barytsalz eine kleine Stunde lang im glühenden Fluß erhalten wurde; nach dem Abkühlen wurde das Salz in kochendem Wasser gelöst und die Lösung filtrirt; der auf dem Filter gesammelte schwefelsaure Baryt wird vollkommen ausgewaschen, geglühet und gewogen. Man versucht vergebens den schwefelsauren Baryt aus der rothen Lösung in Schwefelsäure, entweder bloß mit Wasser oder mit einer Mischung von Wasser und Salzsäure, rein zu fällen, und auch nach vorgängiger Abscheidung der Vanadinsäure durch Alkohol glückt es nicht besser. In allen diesen Fällen erhält man einen schwefelsauren Baryt, der beim Glühen gelb wird.

1.

a. 4,604 Grm. vanadinsauren Baryts hinterließen beim Glühen 4,3375 wasserfreien Salzes und hatten mithin verloren 0,2665 Grm. Wasser.

b. 4,2885 Grm. des geglüheten Salzes lieferten 2,98 Grm. schwefelsaurer Baryterde, welche 1,9449 Grm. Baryterde und folglich 2,3436 Vanadinsäure entsprechen. In der erstern befinden sich 0,2325 Grm., in der letztern 0,6093 Grm. Sauerstoff. Aber $0,20325 \times 3 = 0,60975$. Die Menge des in a. erhaltenen Wassers beträgt, auf die analysirte Quantität reducirt, ein wenig mehr als ein Atom, was aber deutlich von etwas zurückgebliebenem hygroskopischen Wasser her-

rührt. Das Resultat des Versuchs ist 0,256 Wasser; er hätte aber nur 0,228 liefern sollen.

2.

1,608 Grm. vanadinsauren Baryts hatten 0,0895 Wasser geliefert und 1,06 Grm. schwefelsauren Baryts hinterlassen, welche entsprechen 0,69536 Baryterde mit 0,0727 Sauerstoff und 0,82514 Vanadinsäure mit 0,2145 Sauerstoff, was wiederum das Dreifache des Sauerstoffes der Basis ist; und das Wasser enthält 0,0778 Sauerstoff, was also gleichfalls mit dem vorhergehenden Versuch übereinstimmt.

3.

1,305 Grm. farblosen vanadinsauren Ammoniaks, durch Umkrystallisiren gereinigt und in fein gepulvertem Zustande bei $+ 60^{\circ}$ getrocknet, wurden in einem gewogenen Tiegel calcinirt und hinterliessen 1,0125 Grm. geschmolzener Vanadinsäure. Der Verlust $= 0,2925$ Grm. ist Wasser und Ammoniak. Aus dem Vorhergehenden ist klar, daß die erhaltene Quantität Vanadinsäure 0,1879 Ammoniak entspricht, und folglich die Quantität des Wassers 0,1046 beträgt, dessen Sauerstoff, mit einem nicht erwähnenswerthen Ueberschuß, $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffes der Säure ist. Hieraus ist klar, daß die analysirten Salze $\text{Ba V} + \text{H}$ und $\text{NH}^3 + \text{H}$ gewesen sind.

Die Analysen der doppelt-vanadinsauren Alkalien waren bedeutend schwerer und gaben niemals recht genaue Resultate, indem man das Alkali in keiner Weise in einer von Vanadinsäure so vollkommen freien Form zu erhalten vermag, um es gehörig wägen zu können, und deshalb erhält man jederzeit ein wenig zu viel für die Basis und etwas zu wenig für die Säure.

Ich löste das geglühte Salz in Chlorwasserstoffsäure auf, versetzte die Lösung mit ein wenig Zucker, digerirte sie damit, bis sie blau wurde, fällte mit Ammoniak, wusch mit Ammoniak haltigem Wasser aus, wobei aber am Ende ein wenig Vanadin mit in die Auflösung überging, rauchte die Flüssigkeit sodann ab, verjagte den Salmiak und wog den Rückstand. Obwohl diese Analysen aber niemals eine doppelte mit der Basis verbundene Säuremenge lieferten, so war dennoch die Abweichung so unbedeutend, daß nicht der geringste Zweifel übrig blieb, daß in diesen Salzen 1 Atom Basis mit 2 At. Säure verbunden sey.

Die vanadinsauren Salze haben keinen besondern von der Säure herrührenden Geschmack. Mit einer Säure vermischt werden sie roth, aber diese Farbe verschwindet meist alsobald wieder; und werden sie dann abgedampft, so setzt sich zuletzt eine rothe Masse ab, welche, falls die zugesetzte Säure die zur Sättigung der Basis erforderliche Menge nicht übersteigt, ein Salz mit großem Säureüberschuß ist. Mit Galläpfelaufguß vermischt geben sie alsbald eine dunkle, Tinte ähnliche Flüssigkeit.

Vanadinsaures Kali. — Das *neutrale* Salz ist farblos, löst sich leicht im Wasser und läßt sich durch freiwillige Verdunstung zu einem Syrup condensiren, der allmählig zu einer milchweißen Salzmasse, ohne bestimmte Krystallisation, gesteht. Wenn das Salz vor dem Verdampfen einen Ueberschuß an Kali enthält, so läßt sich dieser nun auswaschen, indem das neutrale Salz sich nur träg im kalten Wasser löst, und um so träger, wenn dieses Wasser alkalisch ist. Das ungelöste Salz gleicht dann einer weißen Erde.

Es löst sich langsam, aber vollkommen, in reinem Wasser, und die Flüssigkeit wird nach dem Abdampfen aufs Neue syrupsdick, bevor das Salz gerinnt. Es schmilzt ziemlich leicht und ist gelb und durchsichtig, so lange es fließt, wird aber weiß beim Gestehen. Im Alkohol löst es sich nicht. Ich habe verschiedene Versuche angestellt, um auszumitteln, ob das Kalisalz auch eine gelbe Modification habe; aber bis jetzt bin ich noch zu keinem Resultate gekommen. Einmal geschah es, daß die farblose Flüssigkeit, ihrem höchsten Concentrationsgrade nah, allmählig gelb und das erstarrte Salz citrongelb wurde, dieß kann aber auch von einer geringen Beimengung eines doppelt-vanadinsauren Salzes hergerührt haben.

Das *zweifach vanadinsaure Kali* kann durch Zusammenschmelzen des neutralen Salzes mit Vanadinsäure und auch durch Kochen des Salzes mit der Säure erhalten werden, aber in keinem dieser Fälle verwandelt sich die ganze Masse in zweifach saures Salz. Ich habe dieses Salz gewöhnlich in folgender Weise bereitet. Neutrales vanadinsaures Kali (ein Alkali-Ueberschuß ist ohne nachtheiligen Einfluß) wird in Wasser gelöst, die Lösung bis beinahe zum Kochen erhitzt, hierauf concentrirte Essigsäure, in kleinen Mengen auf einmal, zugesetzt und die Masse jedesmal umgerührt, bis der gebildete Niederschlag sich wieder aufgelöst hat. (Enthält das Salz etwas Kieselerde, so fällt diese mit der Vanadinsäure nieder, ohne wieder aufgelöst zu werden.) Zuletzt kann man Essigsäure im Ueberschuß zusetzen, ohne daß Fällung entsteht. Man läßt die Flüssigkeit sodann erkalten, nachdem sie vorher, falls sie nicht klar war, filtrirt worden. Sie hat dann eine

tief orangenrothe Färbung und setzt, wenn sie sehr concentrirt ist, ein schön rothes Salz in kleinen Krystallen ab, welche in eine das Gefäß überziehende Rinde zusammengewachsen sind; war die Flüssigkeit aber verdünnter, so schießt es in glänzenden Blättern an, deren Färbung um so reiner gelb ist, je verdünnter die Flüssigkeit war und je geringer die Menge des herauskrystallisirten Salzes ist. Nachher wird die Mutterlauge klar abgegossen und die Krystalle werden durch Waschen mit 50 procentigem Weingeist vom anhangenden essigsauren Kali befreit. Aus der Mutterlauge kann man das Salz mit Weingeist ausfällen, so daß die Flüssigkeit farblos wird. Wenn man wenig Weingeist auf einmal hinzugießt und jedesmal gut umrührt, so fällt das Salz in citrongelben glänzenden Schuppen nieder, die in der Flüssigkeit ähnlich flimmern, wie das saure margarinsaure Natron in einer Seifenlösung. Dieses Salz löst sich bedeutend mehr im warmen, als im kalten Wasser, aber es bietet eine ganz sonderbare Eigenheit dar, wenn man es von Neuem in Wasser löst. Wendet man nämlich viel Wasser an, und erhitzt man dasselbe langsam unter beständigem Umrühren: so löst sich das Salz ziemlich leicht auf ohne irgend eine Veränderung zu erleiden; nimmt man aber ganz wenig Wasser und erhitzt dasselbe z. B. in einer Metallschale über der Weingeistlampe: so zersetzt sich das Salz auf dem Boden der Schale in neutrales Salz, welches aufgelöst wird, und in etwas kalihaltige Vanadinsäure, welche ungelöst bleibt, und dieß geschieht beinah unausbleiblich, wenn das Salz vorher sein Krystallwasser verloren hatte. Dabei wird indess

nicht alles Salz zersetzt, sondern nur ein gewisser Theil desselben, so daß die Flüssigkeit ihre Farbe behält und beim Abkühlen zweifach vanadinsaures Kali absetzt. Das neutrale Salz bleibt in der Mutterlauge. Aber mit dieser Geneigtheit zur Zersetzung contrastirt in höchst sonderbarer Weise folgendes Verhalten. Wenn man eine kalte concentrirte wässerige Auflösung dieses Salzes mit kaustischem Kali, das in kleinen Portionen unter steten Umschütteln hinzugesetzt wird, vermischt: so sieht man daß die Flüssigkeit, bei einem gewissen Ueberschusse von Kali, unklar zu werden anfängt. Ueberläßt man sie dann einige Augenblicke sich selbst, so fangen flimmernde, gelbe Krystallschuppen von zweifach vanadinsaurem Kali an niederzufallen, und man kann in dieser Weise den größten Theil des aufgelösten Salzes niederschlagen. Man sollte wähnen, das kaustische Kali müsse das gelöste Salz augenblicklich neutralisiren, aber dieß geschieht nicht. Ich glaubte natürlicherweise, als ich diese Erscheinung zum ersten Male wahrnahm, das gefällte Salz sey neutrales gelbes vanadinsaures Kali; aber ich fand, daß die Auflösung desselben nicht entfärbt wurde durch Kochen, daß es nach dem Schmelzen gelb blieb und mit gelber Farbe sich im Wasser auflöste, daß es durch Chlorbaryum nicht gefällt wurde, und mehrere andere Eigenschaften, welche das zweifach vanadinsaure Salz von dem neutralen charakteristisch unterscheiden. Wurde dagegen das Kali in eine warme Lösung eingetröpfelt, woraus das Salz vom Alkali nicht verdrängt wird: so wurde es in ein neutrales umgewandelt, die Flüssigkeit verlor ihre Farbe und kein Niederschlag entstand durch Abkühlung

derselben. In dem mit kalter Auflösung angestellten Versuch ist die gefällte alkalische Flüssigkeit gelb. Ich hoffte, die Niederschlagung derselben mit Alkohol sollte mir ein gelbes neutrales Salz liefern. Ich erhielt auch einen Niederschlag, aber er wurde nach der Hand grün in der Flüssigkeit. Diefs ist eine Folge der gemeinschaftlichen Einwirkung des Kali's auf Alkohol und Säure, und findet nur in unbedeutendem Grade Statt, wenn die Salzlösung nicht mehr Kali beigemengt enthält, als ungefähr erforderlich seyn würde, um nur die eine Hälfte der Säure zu sättigen. Aber dann ist der gelbe Niederschlag ebenfalls hauptsächlich zweifach vanadinsaures Kali. — Das doppeltsaure vanadinsaure Kali enthält 10,42 p. C. Krystallwasser, dessen Sauerstoff dreimal so viel als das in der Base beträgt. Wenn das Wasser in der Wärme verjagt wird, so besitzt das rückständige Salz eine ziegelrothe Farbe. Das Salz schmilzt ziemlich leicht, läßt aber kalihaltige Vanadinsäure ungelöst zurück, wenn es von Neuem im Wasser gelöst wird.

Vanadinsaures Natron. — Das neutrale Salz verhält sich ganz wie das Kalisalz. Das zweifach vanadinsaure Natron schießt beim freiwilligen Verdunsten in großen, durchsichtigen, orangerothern Krystallen an, welche in trockener Luft ihres Krystallwassers beraubt und gelb und undurchsichtig werden, ohne ihre Form zu verlieren. Es ist unlöslich im Alkohol.

Vanadinsaures Lithion ist sehr leicht löslich im Wasser. Das neutrale ist farblos und schießt aus einer syrupsdicken Flüssigkeit in runden Krystallgruppen an, welche aus feinen von gemeinsamen Mittelpuncten ausgehenden Nadeln bestehen. Das zweifach-

saure Salz schießt ebenfalls aus einer syrupsdicken gelben Lösung in großen orangeröthen Krystallen an, die in trockener Luft ihr Krystallwasser verlieren. Es ist nicht so unlöslich im Wasser, daß es bis zur vollkommenen Farblosigkeit der Flüssigkeit ausgefällt werden könnte, wie dies bei den vorhergehenden der Fall ist.

Das *vanadinsaure Ammoniak* ist das merkwürdigste in dieser Klasse von Salzen, indem es uns ein leichtes Mittel darbietet, das Vanadin in einigermaßen reinem Zustande darzustellen. Man erhält das neutrale Salz in der Weise, daß man eine Auflösung von einem der vorhergehenden Salze mit Salmiak sättigt, den man in einem Stücke hineinlegt und so lange darin läßt, als noch etwas davon aufgelöst wird. Durch doppelte Wahlverwandtschaft wird vanadinsaures Ammoniak gebildet, welches beinahe ganz unlöslich ist in einer Flüssigkeit, die Salmiak aufgelöst enthält, und daher in Form eines weißen Pulvers niedergeschlagen wird. Dieses Pulver wird auf einem Filter gesammelt und zuerst mit einer Salmiaklösung, und nachher mit 60procentigem Alkohol ausgewaschen, bis aller Salmiak fortgeschafft ist. Das Salz wird sodann in kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit ein wenig freien Ammoniaks versetzt und zum Anschiefen hingestellt, wobei es eine Rinde bildet, welche aus ineinanderverwebten krystallinischen Körnern besteht, die selbst beim freiwilligen Verdunsten nicht größer werden, noch in deutlicheren Formen anschiefen. Es bildet nun ein farbloses, halbdurchsichtiges Salz, welches nach gehörigem Austrocknen sich leicht aus dem Gefäß entfernen läßt. In höherer Temperatur wird

es in solcher Weise zersetzt, daß zuerst Ammoniak entweicht und das Salz braun wird, und nachher reducirt sich die Säure theilweis, und ein Gemenge von Ammoniak, Stickgas und Wasser entweicht, während vanadinsaures Vanadinoxyd zurückbleibt; wenn das Salz aber, in einem bedeckten Tiegel, auf der Stelle einer heftigen Hitze ausgesetzt wird, so bleibt ein Gemenge von Suboxyd, Oxyd und vanadinsaurem Vanadinoxyd zurück. Die Ursache davon ist, daß, da die Zersetzung des Salzes mit Sauerwerden anfängt, Ammoniakgas entwickelt wird, welches reducirend auf die bereits ammoniakfreien, stark erhitzten Salztheile einwirkt, und daß zuletzt in der Mitte eine Portion Vanadinsäure zurückbleibt, welche ihr Ammoniak in einer Temperatur entläßt, die zur Reduction der Säure und zur Bildung von Oxyd noch nicht hinreicht, und zu deren Reduction das Ammoniakgas nunmehr fehlt, weshalb sie vanadinsaures Vanadinoxyd bildet. Wenn dieser Rückstand zuerst mit kaustischem Ammoniak ausgekocht und sodann in einer Säure gelöst wird, so bleibt das Suboxyd ungelöst zurück. — Das Ammoniaksalz ist sehr trüglöslich im kalten Wasser; es löst sich nicht allein in unbedeutender Menge, sondern auch zugleich äußerst langsam darin auf. Weit schneller wird es vom heißen Wasser gelöst, und vorzüglich gut ganz in der Nähe des Kochpunctes. Wenn man das Wasser aber dabei nicht frei hält von Ammoniak, so wird die Lösung gelb. Diefs beruht nicht darauf, daß ein Theil der Base verflüchtigt wird, indem es eben so wohl Statt findet, wenn man die Flüssigkeit in einer verschlossenen und beinah angefüllten Flasche durch Einstellen in Kochen des Wassers erhitzt; auch

dann wird die Lösung nachher sowohl durch Alkohol als durch Salmiak gelb gefällt. Aber letzterer fällt das Salz nicht vollkommen, und wenn bei der Darstellung desselben nun ein Theil in Form der gelben Modification vorhanden, so wird dieser wohl mit der weissen zugleich niedergeschlagen, aber wieder aufgelöst durch das schwächere Salmiakwasser, womit der Niederschlag ausgewaschen wird, welches indess stark genug ist, um nichts von dem weissen Salz aufzulösen.

Das zweifachsaure Salz wird in gleicher Weise erhalten wie das Kalisalz. Seine Auflösung ist orangeroth, und beim freiwilligen Verdunsten setzt es sich in größeren und regelmässigen, durchsichtigen, gelbrothen, und beim Anschiesen während des Abkühlens einer erhitzten Lösung in kleineren und unregelmässigen Krystallen ab. Es ist unlöslich im Alkohol und wird davon aus seiner wässerigen Lösung gefällt.

Vanadinsaure Baryterde. — Das neutrale Salz ist theils gelb, theils farblos. Wenn Chlorbaryum mit einem farblosen vanadinsauren Alkali gefällt wird, so erhält man dennoch das gelbe Salz, welches sich in Form einer pomeranzengelben gelatinösen Masse abscheidet, die beim Erhitzen schnell zusammenfällt und weiss wird. Dasselbe geschieht nach einiger Zeit von selbst, wenn man es in der Flüssigkeit stehen lässt. Keine Neutralitätsveränderung ist dabei merkbar. Das Barytsalz ist nicht so gar unlöslich im Wasser; das gelbe färbt auch die Lösung gelb, das weisse lässt sie ungefärbt. Die gelbe Lösung verliert nach der Hand ihre Farbe. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung überzieht sich das Glas mit kleinen weissen Krystallkörnern. Dieses Salz schmilzt bei völligem Glühen zu

einer durchsichtigen gelbbraunen Masse, wie Colophon, zusammen, welche sich mit rothbrauner Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst. Es enthält $5\frac{1}{3}$ p. C. Krystallwasser, welche es beim Glühen verliert. Während es heifs ist, sieht es gelb aus, nach dem Abkühlen wird es aber wieder weifs. Das doppelt vanadinsaure Salz wird erhalten, wenn eine Lösung von Chlorbaryum mit doppelt vanadinsaurem Kali vermischt und dem freiwilligen Verdunsten überlassen wird, wobei das Barytsalz in kleinen, gelben, im Wasser trüglöslichen, kurzen, prismatischen Krystallen anschiefst. Wenn man die Lösung, anstatt sie der freiwilligen Verdunstung zu überlassen, mit kleinen Quantitäten Alkohols vermischt, bis sie anfängt sich zu trüben, so fällt das Salz nach einigen Augenblicken in glänzenden citrongelben Schuppen daraus nieder.

Vanadinsaure Strontianerde. — Die beiden Verbindungen, welche die Strontianerde mit der Vanadinsäure eingeht, gleichen denen der Baryterde, nur sind sie noch löslicher im Wasser, so dafs Chlorstrontium nicht auf der Stelle gefällt wird vom vanadinsauren Ammoniak; bald nachher aber schiefst das neutrale Salz in Form einer weissen Rinde auf der Innenseite des Glases an. Das saure Salz krystallisirt in goldgelben, glänzenden Körnern.

Die *vanadinsaure Kalkerde* ist noch leichter löslich als die beiden vorigen Salze und läfst sich auch nicht einmal durch Alkohol aus einer verdünnten Lösung niederschlagen. Bei langsamem Verdunsten schiefst sie aus den vermischten Salzlösungen in Form einer weissen, bisweilen gelblichen Rinde an. Weder die Kalk-, noch die Strontianerde-Salze werden gelb,

wenn man sie mit vanadinsauren Alkalien vermischt. Die Salze aller drei Erden liefern basische, zuerst gelbe, nachher farblos werdende Verbindungen, die nicht löslich sind im Wasser und niedergeschlagen werden, wenn man deren Auflösung mit einer wässerigen Lösung jener Erden vermischt. Das Kalksalz fällt am trügsten nieder. Das zweifachsaure Kalksalz schießt in ziemlich großen orangerothern Krystallen an.

Die *vanadinsaure Talkerde* ist sehr leicht löslich im Wasser und wird erhalten, wenn *Magnesia alba* mit Vanadinsäure in Pulverform und mit ein wenig Wasser gekocht wird. Die Lösung ist farblos und giebt beim freiwilligen Verdunsten einen Syrup, welcher nach und nach zu einer, aus kleinen runden Krystallgruppen bestehenden, Masse erstarrt, und diese Krystallgruppen sind wieder aus lauter, von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt ausgehenden, Nadeln zusammengesetzt. Das doppeltsaure Salz ist träge löslich im Wasser, wird vom Alkohol in Form eines gelben Pulvers gefällt, und bildet, bei freiwilligem Verdunsten, gelbe Blätter.

Vanadinsaure Thon- und Beryllerde. — Diese Erden liefern nur ein gelbes, neutrales, schwerlösliches und pulverförmiges Salz, welches durch Kochen nicht farblos wird und beim Aussüßen mit gelber Farbe sich löst, das Beryllerdesalz bedeutend mehr als das Thonerdesalz. Die zweifach sauren Salze verhalten sich wie die neutralen.

Vanadinsaure Yttererde. — Das neutrale Salz wird mit gelber Farbe gefällt. Das zweifach saure Salz bleibt gelöst.

Vanadinsaure Zirkonerde. — Schwefelsaure Zir-

konerde wird weder von den neutralen, noch von den doppeltvanadinsauren Alkalien gefällt; von den neutralen wird es aber gelb gefärbt.

Vanadinsaure Thorerde. — Das neutrale Salz ist gelb und wird gefällt; es ist auch im kochenden Wasser unlöslich. Das zweifachsaure Salz ist löslich im Wasser.

Vanadinsaures Manganoxydul. — Das neutrale Salz ist im Wasser mit gelber Farbe löslich. Es wird erhalten durch Doppelzersetzung von vanadinsaurem Ammoniak mit Manganchlorür im Ueberschuß; man kann die gelbe Mischung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Mangansalz in kleinen schwarzen Krystallen anschießt, welche ein rothes Pulver geben und sich mit gelber Farbe wieder im Wasser lösen. Es kann auch mit Alkohol, in Form eines rostgelben Pulvers, ausgefällt werden, welches sich im Wasser wieder löst und aus demselben wieder herauskrystallisirt, wobei von Neuem schwarze Krystalle erhalten werden. Das doppeltsaure Salz wird vom Alkohol mit gelber Farbe gefällt, aber es krystallisirt aus dieser gelben Lösung in kleinen, rothen, ins Braune ziehenden Körnern.

Vanadinsaures Eisenoxydul. — Wenn man eine Eisenoxydulsalz-Lösung mit vanadinsaurem Kali vermischt, so erhält man einen dunkeln graubraunen Niederschlag, demjenigen ähnlich, welchen man mit vanadinigsauren Salzen erhält, so daß man wohl schließen kann, es habe sich ein basisches vanadinigsaures Eisenoxyd gebildet. Auch löst es sich in Salzsäure mit grüner Farbe. Doppelt-vanadinsaures Kali liefert einen dunkelgrünen Niederschlag; bald nachher aber

wird die Flüssigkeit grün und der Niederschlag grau. Nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit wieder gelb und der Niederschlag grau, auch hat derselbe zugleich ein krystallinisches Aussehen angenommen.

Vanadinsaures Eisenoxyd. — Das, was von einem neutralen vanadinsauren Salze zuerst niederschlagen wird aus einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, löst sich noch einmal wieder auf; aber bald wird der Niederschlag beständig und seine Farbe ist dann strohgelb. Das doppeltsaure Salz fällt ebenfalls nieder; es hat die nämliche Farbe, nimmt aber nach einiger Zeit ein krystallinisches Aussehen an.

Vanadinsaures Kobaltoxyd. — Das neutrale Salz ist unlöslich, strohgelb, in Roth ziehend. Das saure ist löslich, wird aber vom Alkohol mit rostgelber Farbe gefällt.

Vanadinsaures Nickeloxyd. — Beide Salze, sowohl das neutrale, als auch das saure, sind im Wasser löslich. Sie werden vom Alkohol gefällt, das letztere mit braungelber Farbe, das erstere mit gelber. Das gelbe Salz giebt, nach Auflösen in Wasser und Verdunsten, eine dunkelgelbe, nicht krystallisirte Masse. Das saure Salz liefert hingegen kleine dunkelgelbe Krystalle. Dieses Salz löst sich nicht im Ammoniak.

Vanadinsaures Zinkoxyd fällt mit weißer Farbe nieder und ist unlöslich im kochenden Wasser. Das saure Salz ist löslich und liefert beim freiwilligen Verdunsten durchsichtige orangerothe Krystalle.

Vanadinsaures Cadmiumoxyd. — Das neutrale Salz wird theilweise, mit gelber Farbe, aus einer concentrirten Auflösung gefällt; das meiste schießt nachmals

in Form einer weissen krystallinischen Rinde an. Bisweilen wird auch der gelbe Niederschlag weifs. Das saure Salz ist löslich und wird nicht gefällt.

Vanadinsaures Zinn. — Die Salze beider Zinnoxide werden nicht gefällt von vanadinsauren Salzen, aber das neutrale Zinnchlorür wird, mit vanadinsaurem Ammoniak vermischt, zuerst gelb gefärbt, und wenn man die Flüssigkeit 24 Stunden stehen läßt, so wird sie farblos. Mit Zinnoxysalzen bleibt sie gelb.

Vanadinsaures Bleioxyd. — Das neutrale Salz wird mit gelber Farbe gefällt. Aus einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd fallen auch zweifach vanadinsaure Salze ein neutrales Bleisalz und die Flüssigkeit wird sauer. Dieses Salz verändert seine Farbe allmählig und wird nach 24 Stunden farblos und fällt dabei zu einem geringeren Volum zusammen. Es ist leicht schmelzbar. Das geschmolzene Salz ist gelb. Es ist bis auf einen gewissen Grad löslich in reinem Wasser und kann nicht ausgewaschen werden, sondern vermindert sich beständig. Es löst sich leicht in Salpetersäure, auch in verdünnter, durch gelinde Erwärmung auf. Wenn man es aber in einer grösseren Menge concentrirter Säure löst und die Lösung bis zum Kochen erhitzt, so fällt ein braunes Pulver daraus nieder, welches ein mit starkem Säureüberschusse verbundenes vanadinsaures Bleioxyd ist. Das neutrale Salz, auch wenn man frisch gefälltes und noch nasses dazu nimmt, zersetzt sich nicht durch Kochen mit kohlensaurem Kali.

Das zweifach vanadinsaure Salz wird erhalten durch Fällung des salpetersauren Bleioxydes mit zweifachsaurem vanadinsauren Kali. Es ist pomeranzen-

gelb und behält seine Farbe. Das Wasser wird beim Auswaschen davon gelb gefärbt. Es schmilzt leicht und wird nach dem Abkühlen roth und krystallisirt.

Schwefelsäure scheidet das Bleioxyd eben so wenig vollständig von der Vanadinsäure ab, als die Baryterde. Um dieß zu bewerkstelligen muß man es mit saurem schwefelsauren Kali schmelzen.

Ich habe bereits angeführt, daß das sogenannte chromsaure Blei von Zimapan nicht chromsaures ist, sondern vanadinsaures. Da ich eine kleine Stufe von diesem Minerale besaß, so hielt ich dessen Untersuchung für interessant genug, um eine genauere Ausmittelung der quantitativen Zusammensetzung desselben zu versuchen.

Das Mineral, welches im Ganzen farblos, aber so dicht mit Eisenoxydhydrat eingesprengt ist, daß es deshalb bei einem flüchtigen Blicke bräunlich aussieht, enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Es wurde zuerst, in fein gepulvertem Zustande, mit kohlensaurem Natron behandelt, womit es mehrere Male bis zur Trockne abgeraucht wurde. Im Natronsalze fand sich eine Spur von Arseniksäure, welche von 1,3 Grm. des Minerals zu unbedeutend war, um bestimmt zu werden, und etwas Chlornatrium, aber keine Phosphorsäure. Von dem mit Natron behandelten Pulver wurden durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali 1,325 schwefelsauren Bleioxydes erhalten. In einem anderen Versuche wurden von 1,002 Grm. 1,036 schwefelsaures Bleioxyd erhalten.

1,037 Grm. gelind erhitzten Mineralpulvers wurden in lauer und sehr verdünnter Salpetersäure gelöst, was sehr leicht und mit Hinterlassung von 0,0075 scheinbar

mechanisch eingemengten Eisenoxydhydrates, von Stat-
ten ging. Aus dieser Auflösung wurden durch salpeter-
saures Silberoxyd 0,1065 Chlorsilber niedergeschlagen,
welche 0,0263 Chlor enthalten und 0,1031 neutralen
Chlorbleis entsprechen. Der Silberüberschuß wurde
mit ein wenig Salzsäure ausgefällt, die Flüssigkeit ab-
geraucht, zuletzt mit Schwefelsäure vermischt, so daß
die Salpetersäure und Salzsäure dadurch verjagt wur-
den, und nachher wurde schwefelsaures Kali zugesetzt
und die ganze Masse in einem Platintiegel geschmolzen.
Nach Auflösung der geschmolzenen Masse in Wasser
blieb schwefelsaures Blei zurück, welches, mit kochen-
dem Wasser ausgewaschen und geglüht, = 1,071 wog,
was 0,7878 Grm. Bleioxyd entspricht. Aus der im
Wasser gelösten Salzmasse wurde durch kaustisches
Ammoniak eine der Berücksichtigung nicht werthe
Spur von Eisenoxyd und Thonerde, beide in Form
von basischen Salzen mit Vanadinsäure vereinigt, nie-
dergeschlagen. Dieser Versuch beweist, wenn die
Vanadinsäure dem Verluste nach bestimmt wird, daß
dieses Mineral in der untersuchten Quantität enthielt

Chlorblei	„	{ Chlor 0,0263 }		
		{ Blei 0,0768 }	0,1031	
Bleioxyd	0,7878	— 0,0827	= 0,7051	
Vanadinsäure	„	„	0,2213	
Gangart	„	„	0,0075	
			1,0370	

Wie man diese Resultate auch drehen und wen-
den mag, so stimmt die Quantität des Bleioxydes den-
noch nicht mit der der Vanadinsäure zusammen; aber da
jedenfalls so viel daraus hervorgeht, daß dieses Salz ein
basisches ist: so kann man nicht umhin zu vermuthen,
daß auch das Chlorblei basisch sey; und wenn es sich

daher auf der schon vorher im Mineralreiche bekannten Stufe $\text{Pb} \ddot{\text{O}} + 2 \text{Pb}$ befindet: so sind 0,1654 von der angegebenen Bleioxydmenge mit dem Chlorblei verbunden, wonach dann für das vanadinsaure Salz übrig bleiben 0,5398 mit 0,0387 Sauerstoff. Der Sauerstoffgehalt der Vanadinsäure beträgt 0,0572; $3,87 \times 1\frac{1}{2}$ ist aber $\approx 580,3$ oder die Vanadinsäure enthält $1\frac{1}{2}$ mal den Sauerstoff des Bleioxydes und das Salz ist $\text{Pb}^2 \ddot{\text{V}}$. In 100 Theilen besteht sonach das vanadinsaure Blei von Zimapan aus 25,33 basischem Chlorblei, 74,00 basischem vanadinsauren Bleioxyd und 0,67 Bergart.

Vanadinsaures Kupferoxyd ist löslich im Wasser; vom Alkohol wird es mit gelber Farbe gefällt. Nach Auflösung im Wasser und Verdampfung bleibt eine dunkelgelbe, nicht krystallinische Masse zurück. Das saure Salz setzt sich aus einer Mischung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit doppelt vanadinsaurem Kali nach der Hand in Form einer gelben krystallinischen Rinde auf der Innenfläche des Glases ab.

Vanadinsaures Uranoxyd. — Sowohl die neutralen, als die doppeltsauren Verbindungen fallen mit blafscitrongelber Farbe nieder, und zwar mit einer blässern, als den einzelnen Bestandtheilen zukommt.

Vanadinsaures Quecksilberoxydul. — Das neutrale Salz bleibt zum größten Theil in der Lösung zurück, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit vanadinsaurem Ammoniak niedergeschlagen wird. Die Flüssigkeit gleicht im Anfang einer dunkelgelben Milch; nach einiger Zeit aber setzt sich ein geringer Niederschlag aus einer klaren dunkelgelben Flüssigkeit ab. Das doppelt vanadinsaure Salz wird augenblicklich und mit orangenrother Färbung niedergeschlagen.

Vanadinsaures Quecksilberoxyd. — Das neutrale wird mit rein citrongelber Farbe niedergeschlagen, die überstehende Flüssigkeit aber ist auch gelb. Das saure Salz wird nicht einmal durch Alkohol gefällt. Das vanadinsaure Quecksilberoxyd wird auch im vollen Glühen nicht zersetzt. Es schmilzt und krystallisirt; wenn man es aber mit einem Alkali vermischt, so destillirt beim anfangenden Glühen metallisches Quecksilber über.

Vanadinsaures Silberoxyd. — Wenn eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyde mit vanadinsaurem Ammoniak im gepulverten Zustande vermischt wird, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher beim Umrühren alsbald seine Farbe verliert und weiß wird. Erwärmt man ihn hierauf gelinde, so wird er wieder gelb, aber blässer als er zuerst gefällt wurde. Das nämliche geschieht auch, wenn man ihn 24 Stunden lang in der Flüssigkeit bleiben läßt. Mit aufgelöstem vanadinsauren Ammoniak wird es ebenfalls gelb gefällt, aber die Farbenveränderung geht dann nicht so augenblicklich vor sich, indem der Niederschlag sehr gelatinos wird. Das saure Salz ist pommeranzengelb, schmilzt beim Glühen und krystallisirt beim Abkühlen. Beide Silbersalze sind sowohl in Salpetersäure als im Ammoniak löslich, vom letztern aber werden sie nur in verdünnter Form gelöst und ein Zusatz von concentrirtem Ammoniak schlägt das Aufgelöste mit gelber Farbe daraus nieder. Vanadinsaures Silberoxyd wird nicht vollkommen zersetzt von Salzsäure, weder auf nassem Wege, noch beim Glühen in einem Strome von Chlorwasserstoffgas. Das Chlorsilber, welches dabei gebildet wird, enthält jederzeit Vanadinsäure.

c) Grüne vanadinsaure Salze.

Wenn man vanadinsaures Vanadinoxyd mit einer geringen Quantität eines Alkali's verbindet, so erhält man ein grünes lösliches Salz, welches, wenn die Lösung einigermaßen concentrirt ist, zur Trockene abgedampft werden kann, ohne höher oxydirt zu werden. Es ist schwer zu sagen, für was diese Salze angesehen werden sollen. Einerseits könnte man sie für Doppelsalze von vanadinsauren und vanadinigsauren Basen halten; möglicher Weise könnten sie auch als untervanadinsaure Salze betrachtet werden. Eine Erfahrung, welche mit der letztern Ansicht übereinzustimmen scheinen dürfte, bietet der Umstand dar, daß, wenn man vanadinsaures Kali mit kaustischem Kali in geringem Ueberschusse vermischt, doch nicht mit soviel, daß es gefällt wird, und diese Lösung in eine Auflösung vom kaustischem Kali in Alkohol eingießt, ein gelber Niederschlag entsteht, der, wie wir aus dem Vorhergehenden wissen, zweifach vanadinsaures Kali ist. Läßt man diesen Niederschlag aber 24 Stunden lang mit dem Alkohol stehen, so wird er nach der Hand dunkelgrasgrün und löst sich dann mit dunkelgrüner Farbe. Es ist klar, daß die Lösung durch $K \ddot{V} \ddot{V}$ ausgedrückt werden kann; beim langsamen Verdunsten wird sie wieder gelb und verwandelt sich in zweifach vanadinsaures Salz. Auch könnte es möglicher Weise nichts Anderes seyn, als eine Verbindung, oder auch bloß ein Gemenge, von vanadinsaurem Kali mit vanadinsaurem Vanadinoxyd. Gegen die Idee, daß diese Salze untervanadinsaure Salze seyn könnten, streitet aber anderseits die Thatsache, daß dieselben von überschüssiger Base, insbesondere unter Mitwirkung

von gelinder Wärme, in der Weise zersetzt werden, daß das vanadinigsaure Salz, welches in Flüssigkeiten mit einem gewissen Ueberschusse von kaustischem Kali unlöslich ist, durch seine schwarze oder dunkelbraune Farbe erkennbar, daraus niedergeschlagen wird. Kohlensaure Alkalien färben sich damit braun ohne Fällung; dazu ist aber eine gewisse Quantität Alkali erforderlich und gewöhnlich auch Beihülfe von Wärme.

Diese grünen Salze krystallisiren nicht; doch habe ich die Ammoniak - Verbindung in grünen Krystallen erhalten, als eine Lösung von Vanadinoxidhydrat in kohlensaurem Ammoniak, in einem hohen und engen Cylinderglase, dem Zutritte der Luft ausgesetzt blieb, wobei sich durch höhere Oxydation des Vanadinoxides schwarzgrüne strahlige Krystalle auf dem Boden des Gefäßes bildeten. Mit den anderen Basen werden sie gewöhnlich mehr oder minder dunkelgrün niedergeschlagen. Die verdünnten Lösungen derselben oxydiren sich, in Berührung mit der Luft, sehr schnell zu vanadinsauren Salzen und werden gelb oder farblos.

d) Schwefelsalze.

Diese Salze habe ich sehr wenig studirt, und ich kann davon beinahe nur sagen, daß sie existiren.

Die *vanadinschwefelsauren Salze* mit alkalischer Base sind im Wasser mit einer dem englischen Porter ähnlichen Farbe löslich. Sie können aus den Sauerstoffsalzen durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhalten werden, oder mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, oder durch Auflösung der Vanadinsäure in schwefelwasserstoffsäure Schwefelbasen, oder endlich indem man vanadinhaltige Substanzen mit kohlensaurem Kali und Schwefel schmilzt und nachher das

gebildete vanadinschwefelsaure Salz in Wasser auflöst. Letzteres ist oft eine anwendbare Methode, um das Vanadin aus unterschiedlichen Verbindungen auszu- ziehen. Aus den wässerigen Lösungen derselben fallen Säuren Vanadinschwefel mit einem Antheile der Basis verbunden, wenn die Säure nicht im einigermaßen reichlichen Ueberschusse hinzugesetzt wird. Man muß, wenn man diese Salze zur Ausziehung und Abscheidung des Vanadins benützen will, verhüten, daß nicht Chlorverbindungen beigemengt sind, weil Chlorwasserstoffsäure sie im Fällungsmomente zersetzt und die Flüssigkeit dann beinahe jederzeit blau wird, was indeß mit Schwefelsäure selten bis zu einem bemerkenswerthen Grade Statt findet. Das vanadinschwefelsaure Schwefelkalium wird aus seiner Auflösung durch Alkohol mit einer ziemlich schönen dunkel zinnoberrothen Farbe gefällt, welche durch Auswaschen und Zusammensinken des Niederschlags in Braun übergeht. Es löst sich im Wasser und die im luftleeren Raume verdampfte Lösung liefert eine schwarzbraune, erdige, nicht im Mindesten krystallinische Masse, die wiederum völlig im Wasser sich löst. — Wenn Vanadinsäure in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium aufgelöst und diese Lösung schnell abgedampft wird, so erhält man einen weißgrauen Niederschlag, welcher ein Gemenge von vanadinschwefelsaurem Schwefelammonium mit Schwefelüberschuß ist und bei trockener Destillation Wasser, Schwefel und Schwefelammonium ausgiebt. Mit den Radicalen der alkalischen Erden erhält man vanadinschwefelsaure Salze, die aus den concentrirten Flüssigkeiten niederfallen, aber etwas löslich sind im Wasser und krystallisirt erhalten werden können.

Die *vanadinschwefeligen* Salze charakterisiren sich durch eine purpurrothe Farbe ihrer Lösungen, welche an Reichthum und Schönheit mit den oxy-mangansauren Salzen wetteifert. Die mit den alkalischen Erden sind schwerlöslich, braun, in Purpur ziehend. Um diese Salze mit ihrer wahren Farbe zu erhalten, werden Vanadinoxydsalze erfordert, welche keine Vanadinsäure oder irgend ein anderes Metalloxyd enthalten, so wie auch von Schwefelüberschuß freie, d. i. frisch bereitete Schwefelwasserstoff-Schwefelsalze.



Sefström, Nils Gabriel,

Ueber das Vanadium, ein neues Metall

Halle 1831

BHS II I 74

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10707867-7